

**ENS - Rapport de stage de L3,  
cursus mixte mathématiques - physique**

Émission photoacoustique par des nanoparticules  
métalliques. Modélisation et expérimentation.

Stage encadré par Josselin Garnier (ENS) et Emmanuel Bossy (ESPCI)

Luc Lehéricy

Année 2012-2013

# Résumé

Ce stage a porté sur l'émission d'ondes acoustiques par des nanoparticules sphériques lorsque celles-ci sont chauffées de manière intense pendant une durée de l'ordre de la nanoseconde. Il a débuté par une étude théorique des réponses de tels systèmes lorsque l'on fait varier un paramètre : la résistance interfaciale, et s'est achevé par une partie pratique qui s'est déroulée du 24 juin au 26 juillet 2013 à l'ESPCI, plus précisément à l'institut Langevin, pendant laquelle j'ai réalisé des simulations numériques afin de préciser le comportement des systèmes avec et sans enveloppe de silice, ainsi que des expériences sur un laser nanoseconde et des échantillons de nanobilles d'or avec et sans enrobage de silice.

Dans la partie théorique, nous allons dans un premier temps présenter le comportement du système dans l'approximation d'une boule ponctuelle. Ensuite, nous étudierons le cas d'une boule non ponctuelle en présence d'une résistance interfaciale, notion que nous définirons. Nous utiliserons la transformée de Laplace pour extraire des informations sur le comportement aux limites du système, notamment des approximations de la solution aux temps courts et près de l'interface, et nous verrons comment les comportements déterminés convergent vers celui calculé dans le cas où la température est continue à l'interface, ce qui correspond à une résistance interfaciale nulle, lorsque cette résistance tend vers 0. Nous ne nous intéresserons qu'à la température, et non à l'onde acoustique émise.

La partie pratique concilie deux approches du problème : numérique et expérimentale. D'une part, j'ai réalisé des programmes de simulation numérique permettant de modéliser le comportement thermique d'un système constitué d'une boule d'or seule immergée dans de l'eau, de rayon variable, présentant une résistance interfaciale variable à l'interface. Dans un second temps, j'ai adapté cet algorithme pour modéliser une bille d'or entourée d'un enrobage de silice de rayon variable, en prenant en compte des résistances variables aux deux interfaces du système (or/silice et silice/eau). Le calcul de la pression est ensuite effectué en ne prenant l'émission acoustique en compte que dans l'eau.

Les expériences ont été réalisées sur des nanobilles avec et sans enrobage de silice à l'aide d'un laser nanoseconde émettant dans le vert sur une gamme de puissance très large. Les échantillons sont placés dans des capillaires de rayon interne  $300\mu\text{m}$  et éclairés par le laser. Le signal acoustique est capté par deux sondes de caractéristiques différentes qui permettent de remonter à l'intensité émise par les échantillons de chaque capillaire.

Le présent rapport est constitué de quatre sections plus les annexes. Dans une première section, nous présenterons quelques considérations générales sur le système et les équations qui le régissent. Dans une deuxième section plus théorique, nous étudierons l'influence du comportement de l'interface or/eau, modélisé par une résistance interfaciale qui relie le flux à travers l'interface à la différence de température de chaque côté de cette interface, sur la distribution de température. Dans une troisième section axée sur le numérique, nous présenterons les résultats obtenus sur le comportement des nanobilles d'or avec et sans enrobage de silice, et enfin dans une quatrième section nous exposerons les manipulations effectuées.

Je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants : Josselin GARNIER à l'ENS et Emmanuel BOSSY à l'institut Langevin, ainsi que Amaury PROST et Florian POISSON à l'institut Langevin également, pour leurs conseils et le temps qu'ils m'ont consacré au cours de ce stage.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Corps du compte rendu</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Introduction au problème physique</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction . . . . .	5
1.2	Équations du système et premières simplifications . . . . .	5
1.2.1	Calcul du profil de température . . . . .	5
1.2.2	Calcul du signal acoustique . . . . .	7
1.3	Réduction du problème et adimensionnement . . . . .	8
1.4	Discussion des équations . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Approche mathématique</b>	<b>10</b>
2.1	Résolution dans le cas ponctuel . . . . .	10
2.1.1	Réponse à un dirac . . . . .	10
2.1.2	Réponse générale . . . . .	12
2.2	Transformation de Laplace . . . . .	12
2.3	Cas analytique en l'absence de résistance interfaciale . . . . .	12
2.4	Théorèmes taubériens et application à la température à l'interface . . . . .	13
2.4.1	Équivalent de la température à l'interface aux temps courts . . . . .	13
2.4.2	Approximation de la température au voisinage de l'interface aux temps courts . . . . .	14
2.5	Etude de la limite $\lambda_K \rightarrow 0$ . . . . .	15
2.5.1	Changement d'échelle et conditions de validité . . . . .	15
2.5.2	Résolution par la transformée de Laplace . . . . .	16
2.5.3	Equivalents et limites . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Simulations numériques</b>	<b>20</b>
3.1	Boule d'or avec résistance interfaciale . . . . .	20
3.1.1	Principe de l'algorithme de calcul thermique . . . . .	20
3.1.2	Problèmes rencontrés . . . . .	20
3.1.3	Résultats obtenus . . . . .	21
3.2	Boule d'or avec une enveloppe de silice . . . . .	26
3.2.1	Principe de l'algorithme . . . . .	26
3.2.2	Problèmes rencontrés . . . . .	26
3.2.3	Résultats obtenus . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Manipulations expérimentales</b>	<b>32</b>
4.1	Dispositif expérimental . . . . .	32
4.2	Grandeur mesurée . . . . .	32
4.3	Protocole de mesure . . . . .	33
4.4	Mesures réalisées, particularités et résultats . . . . .	33
4.4.1	Encres bleue et noire . . . . .	33
4.4.2	Nanobilles d'or avec et sans silice . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>36</b>
<b>II</b>	<b>ANNEXES</b>	<b>37</b>

<b>6</b>	<b>Introduction au problème physique</b>	<b>37</b>
6.1	Réduction du problème et adimensionnement . . . . .	37
<b>7</b>	<b>Approche mathématique</b>	<b>38</b>
7.1	Résolution dans le cas ponctuel . . . . .	38
7.1.1	Réponse à un dirac . . . . .	38
7.2	Transformation de Laplace . . . . .	39
7.2.1	Équivalent de la température à l'interface aux temps courts . . . . .	41
7.2.2	Approximation de la température au voisinage de l'interface aux temps courts . . . . .	42
7.3	Etude de la limite $\lambda_K \rightarrow 0$ . . . . .	44
7.3.1	Changement d'échelle et conditions de validité . . . . .	44
7.3.2	Résolution par la transformée de Laplace . . . . .	45
7.3.3	Equivalents et limites . . . . .	46
<b>8</b>	<b>Simulations numériques</b>	<b>48</b>
8.1	Boule d'or avec résistance interfaciale . . . . .	48
8.1.1	Principe de l'algorithme de calcul thermique . . . . .	48
8.2	Boule d'or avec une enveloppe de silice . . . . .	49
8.2.1	Principe de l'algorithme . . . . .	49
<b>9</b>	<b>Manipulations expérimentales</b>	<b>53</b>
9.1	Dispositif expérimental . . . . .	53
9.2	Précautions à respecter . . . . .	54
9.3	Protocole de mesure . . . . .	54
9.4	Mesures réalisées, particularités et résultats . . . . .	55
9.4.1	Encres bleue et noire . . . . .	55
9.4.2	Nanobilles d'or avec et sans silice . . . . .	55

## Première partie

# Corps du compte rendu

## 1 Introduction au problème physique

Nous présenterons dans cette section le système et les équations qui le régissent, et introduirons des notations simplifiées qui serviront dans les parties suivantes.

### 1.1 Introduction

Les techniques actuelles d'imagerie acoustique *in vivo* présentent le défaut d'avoir une résolution spatiale limitée : augmenter la précision impose d'augmenter la fréquence de l'onde sonore envoyée sur l'échantillon, mais cette approche a des limites : une onde sonore de grande fréquence pénètre peu les tissus [1]. L'imagerie optique présente une bien meilleure résolution mais étant donné que la lumière est considérablement plus diffusée que le son dans le corps, la profondeur qu'il est possible d'atteindre ainsi est extrêmement réduite.

Il est toutefois possible de combiner ces deux techniques : en éclairant une molécule ou un nano-objet avec un pulse de durée de l'ordre de la nanoseconde, cet objet génère une onde de pression, un signal ultrasonore, qu'il suffit de capter. Cette méthode donne des résultats précis à des profondeurs pouvant être importantes : jusqu'à quelques centimètres [1], en tirant profit du fait que (i) la diffusion de la lumière importe peu : on cherche uniquement à éclairer l'objet et (ii) les ondes sonores produites ne seront pratiquement pas diffusées, ce qui permet de reconstruire la structure interne de l'échantillon. L'idée est d'éclairer celui-ci avec une lumière dont la longueur d'onde est absorbée par une particule caractéristique de l'objet à imager. Dans notre cas, ces particules sont des nanobilles d'or.

Nous allons donc étudier la manière dont les nanobilles émettent une onde acoustique. Ce problème présente deux aspects : le comportement thermique et le comportement acoustique. Les variations thermiques induites par les modifications de pression sont complètement négligeables (à 6 ordres de grandeur près), on se ramène donc à deux phénomènes découplés : la propagation thermique et l'émission acoustique induite. Le calcul de la pression à partir de la température peut se faire explicitement, nous nous intéresserons donc plutôt aux propriétés thermiques du système.

### 1.2 Équations du système et premières simplifications

Nous considérerons dans la suite une boule d'or plongée directement dans de l'eau. Elle est uniformément chauffée par une impulsion laser gaussienne de largeur temporelle de l'ordre de la nano-seconde.

#### 1.2.1 Calcul du profil de température

Le système est initialement à la température  $T_{eq}$  que l'on peut à translation près considérer comme nulle. Nous supposerons la symétrie sphérique (de centre le centre de la boule) réalisée à tout instant, le problème ne dépend donc que de 2 variables : le rayon  $r$  et le temps  $t$ .

La température satisfait à l'équation de la chaleur à l'intérieur et à l'extérieur de la boule.

À l'interface, il est possible de supposer la continuité de la température. Toutefois, la référence [2] suggère qu'aux échelles considérées cette hypothèse peut atteindre ses limites. Nous prendrons donc un modèle alternatif autorisant une discontinuité de la température à l'interface, et posant que celle-ci est proportionnelle au flux surfacique thermique à travers cette interface, avec un coefficient appelé résistance interfaciale, que l'on notera  $R_{thermique}$  : on relie une différence de potentiel (la température) à un courant (le flux thermique), ce qui correspond à une notion de résistance. En posant  $\varphi_{thermique}$  le flux thermique surfacique du côté 1 vers le côté 2 de l'interface, on a

$$\varphi_{thermique} = \frac{T_1 - T_2}{R_{thermique}} = h(T_1 - T_2) \quad (1)$$

Nous poserons  $h = \frac{1}{R_{thermique}}$  le coefficient de transfert thermique. Rapprochons cette équation de la loi de Fourier dans l'eau en symétrie sphérique :

$$\varphi_{thermique}(r) = \kappa_e \overrightarrow{\text{grad}} T_e(r) = \kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial r}(r) \quad (2)$$

On a alors pour une interface sphérique située en  $R$  :

$$\varphi_{thermique}(R) = \kappa_e \frac{T_e(R^+) - T_e(R^-)}{\ell_K} \quad (3)$$

Donc c'est comme si l'interface se comportait comme une couche d'eau d'épaisseur  $\ell_K = \frac{\kappa_e}{h}$  dans laquelle le gradient de température serait uniforme.  $\ell_K$  est appelée la longueur de Kapitza, et est directement proportionnelle à la résistance thermique interfaciale. C'est pourquoi dans la suite, lorsque nous parlerons de résistance interfaciale, nous parlerons de  $\ell_K$ .

Écrivons les équations du système thermique régissant la température  $T$  en négligeant la dépendance de la température avec la pression. On distinguera la température dans la boule d'or  $T_{Au}$  et dans l'eau  $T_e$ . La condition de continuité du flux relie les flux thermiques de chaque côté de l'interface (donnés par le gradient de température) et à travers l'interface (donné par la définition de la résistance interfaciale)

### **Système 1 (*Equations générales*)**

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa_{Au} \Delta T_{Au}(r, t) - \rho_{Au} c_{P,Au} \partial_t T_{Au}(r, t) = p(t) \quad \forall r < R \quad (4) \\ \kappa_e \Delta T_e(r, t) - \rho_e c_{P,e} \partial_t T_e(r, t) = 0 \quad \forall r > R \quad (5) \\ \text{Continuité du flux : } \kappa_{Au} \partial_r T_{Au}(R, t) = \kappa_e \partial_r T_e(R, t) = h(T_e(R, t) - T_{Au}(R, t)) \quad (6) \\ \text{Conditions initiales : } \lim_{t \rightarrow -\infty} T(r, t) = 0 \quad \forall r \quad (7) \end{array} \right.$$

$p(t)$  représente les sources (l'impulsion laser),  $R$  le rayon de la boule,  $\kappa_i$ ,  $\rho_i$ ,  $c_{P,i}$  les conductivité thermique, masse volumique et capacité thermique massique du milieu  $i$ ,  $h$  le coefficient de transfert thermique. Unités :  $h$  en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ ,  $\kappa$  en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ,  $\rho$  en  $kg.m^{-3}$ ,  $c_P$  en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ .

### 1.2.2 Calcul du signal acoustique

Le calcul de la pression se fait à partir de l'équation de génération photoacoustique, une fois calculée la température :

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) P = \beta \rho \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \quad (8)$$

En général, lorsqu'on chauffe un matériau, celui-ci se dilate. Dans notre cas, la bille et son entourage sont soumis à un échauffement brutal suivi d'un refroidissement rapide. L'effet attendu est alors la génération d'une surpression suivie d'une dépression, à l'origine d'un signal acoustique, d'où le terme source dépendant de la température dans l'équation ci-dessus.

$\beta$  caractérise la tendance du matériau à se dilater lorsqu'il est soumis à des variations de températures. Il dépend à la fois du matériau et de la température. Dans les simulations, nous considérerons que seule l'eau émet, ce qui revient à prendre  $\beta$  nul ailleurs que dans l'eau. Pour de faibles oscillations thermiques et loin du point d'annulation de  $\beta$ , on peut considérer que sa valeur est constante : c'est l'approximation du régime linéaire, qui correspond à des signaux bipolaires. Sinon, le régime est non-linéaire, et fournit des signaux tripolaires.

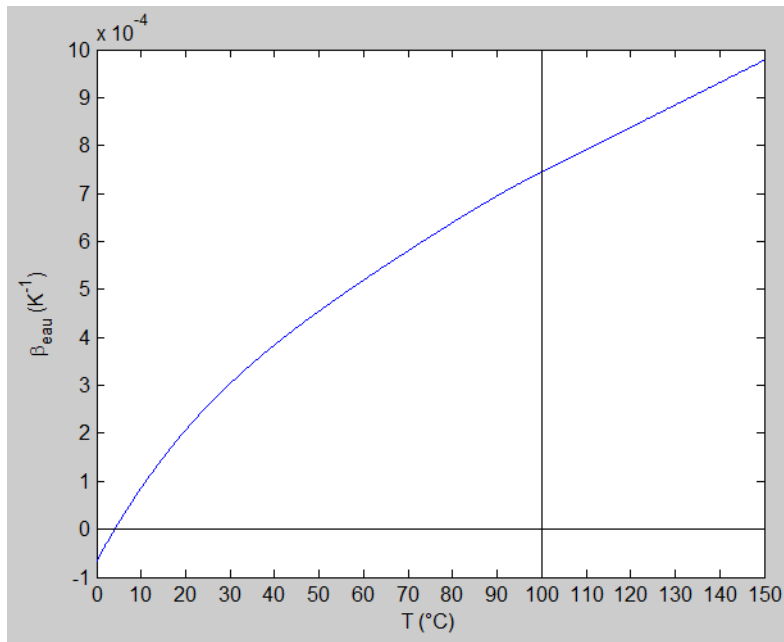


FIGURE 1 – Tracé du coefficient  $\beta$  utilisé pour l'eau liquide en fonction de la température. Au-delà de 100 °C, il s'agit d'un prolongement linéaire. Les valeurs sont prises de [3] et approximées par un polynôme de degré 4. On note l'annulation de ce coefficient autour de 4 °C, ce qui correspond à une extinction de la composante linéaire. Nous nous placerons dans la partie numérique à température initiale égale à 20 °C.

L'amplitude de la température solution est proportionnelle à l'énergie absorbée par l'échantillon. Cela implique que dans le cas linéaire ( $\beta$  constant), le signal acoustique soit lui aussi proportionnel à l'énergie absorbée, donc à l'OD (*optical density*, défini au 10.3).

Nous nous concentrerons dans la partie théorique sur les propriétés de la température.

### 1.3 Réduction du problème et adimensionnement

Posons  $D_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i c_{P,i}}$ , et prenons pour  $p(t)$  un dirac en temps. Cela revient à changer les conditions initiales de telle sorte qu'en  $t = 0^+$  la boule soit à une température  $T_0$  uniforme, et le milieu extérieur à température nulle. Les équations s'écrivent alors sans terme source :

#### Systeme 2

$$\begin{cases} D_{Au} \Delta T_{Au}(r, t) = \partial_t T_{Au}(r, t) & \forall r > R & (9) \\ D_e \Delta T_e(r, t) = \partial_t T_e(r, t) & \forall r < R & (10) \\ T_e(r, 0) = 0 & \forall r > R & (11) \\ T_{Au}(r, 0) = T_0 & \forall r < R & (12) \end{cases}$$

Les valeurs numériques des coefficients de diffusion dans le cas or/eau sont :  $D_e = 1,4 \cdot 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}$  et  $D_{Au} = 1,28 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$ . La température s'uniformise donc considérablement plus rapidement dans l'or : nous considérerons dans la suite le cas où la boule d'or est infiniment conductrice. L'équation (9) impose alors que la température de l'or ne dépend que du temps et plus de l'espace. La condition de continuité du flux (6) doit alors être réécrite sous la forme :

#### Résultat 1

$$\frac{R}{3} \rho_{Au} c_{P,Au} \partial_t T_{Au}(t) = \kappa_e \partial_r T_e(R, t) \quad (13)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

On obtient donc le système d'équation :

#### Systeme 3

$$\begin{cases} \kappa_e \Delta T_e(r, t) = \rho_e c_{P,e} \partial_t T_e(r, t) & \forall r > R & (14) \\ \frac{R}{3} \rho_{Au} c_{P,Au} \partial_t T_{Au}(t) = \kappa_e \partial_r T_e(R, t) = h(T_e(R, t) - T_{Au}(t)) & & (15) \end{cases}$$

Pour adimensionner le problème, on définit les grandeurs suivantes :

$$\begin{cases} \rho = \frac{r}{R} & \text{abscisse réduite} \\ \tau_e = \frac{t}{D_e} & \text{temps thermique caractéristique} \\ \hat{t} = \frac{t}{\tau_e} & \text{temps réduit} \\ \chi = 3 \frac{\rho_e c_{P,e}}{\rho_{Au} c_{P,Au}} \\ \lambda_K = \frac{\kappa_e}{Rh} & \text{longueur de Kapitza réduite} \end{cases} \quad (16)$$

Cela permet de réécrire les équations du système sous la forme :

#### Systeme 4 (Equations réduites)

$$\begin{cases} \partial_\rho^2 (\rho T_e)(\rho, \hat{t}) = \partial_{\hat{t}} (\rho T_e)(\rho, \hat{t}) & \forall \rho > 1 & (17) \\ \frac{1}{\chi} \partial_{\hat{t}} T_{Au}(\hat{t}) = \partial_\rho T_e(1, \hat{t}) = \frac{1}{\lambda_K} (T_e(1, \hat{t}) - T_{Au}(\hat{t})) & & (18) \end{cases}$$



On a utilisé la formule du laplacien sphérique lorsque la fonction ne dépend que du rayon :

$$\Delta f = \frac{1}{\rho} \partial_\rho^2(\rho f) \quad (19)$$

## 1.4 Discussion des équations

Le cas particulier  $\lambda_K = 0$  correspond à une hypothèse de continuité de la température à l'interface. Les conditions au bord deviennent alors :

$$\begin{cases} \frac{1}{\chi} \partial_{\hat{t}} T_{Au}(\hat{t}) = \partial_\rho T_e(1, \hat{t}) & (20) \\ T_e(1, \hat{t}) = T_{Au}(\hat{t}) & (21) \end{cases}$$

## 2 Approche mathématique

Nous chercherons à établir des résultats concernant le comportement du système régi par les équations définies dans la section 2 en réponse impulsionnelle (car on peut obtenir la réponse générale à partir de cette réponse). Dans un premier temps, nous montrerons la résolution explicite du problème dans l'approximation d'une boule ponctuelle, ce qui nécessitera de reprendre les paramètres dimensionnés (non réduits), puis nous étudierons le cas général. Nous déterminerons d'abord la transformée de Laplace de la température puis évoquerons la solution exacte en l'absence de résistance interfaciale, avant de chercher des équivalents des solutions avec résistance interfaciale pour les temps courts et près de l'interface, et enfin nous étudierons le "recollement" des solutions lorsque  $\ell_K \rightarrow 0$ .

### 2.1 Résolution dans le cas ponctuel

On considère dans cette partie la limite où la boule est de rayon nul ( $R = 0$ ).

Reprenons les équations et les variables dimensionnées. On peut alors simplement écrire

$$D_e \Delta T_e(r, t) = \partial_t T_e(r, t) \quad (22)$$

et se passer des conditions de bords.

#### 2.1.1 Réponse à un dirac

##### Obtention par la transformée de Fourier

##### Résultat 2

*La fonction de température solution de l'équation de la chaleur en prenant comme excitation un dirac en temps s'écrit :*

$$T(r, t) = \frac{e^{-\frac{r^2}{4D_e t}}}{8(\pi D_e t)^{\frac{3}{2}}} \quad (23)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

Pour l'expression de la solution en fonction des grandeurs physiques du problème et le calcul de la pression associée, on pourra se référer à [4].

**Réduction et forme d'échelle** L'étude de la fonction  $t \mapsto T(r, t)$  fournie par l'équation (23) conduit à une expression des coordonnées du maximum :

$$\begin{cases} t_{max} = \frac{1}{2D_e} r^2 \\ T_{max} = \left(\frac{3}{2\pi e}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{r^3} \end{cases} \quad (24)$$

D'où la forme d'échelle pour la température :

$$T(r, t) = \frac{B}{r^3} \Phi\left(\frac{r}{\sqrt{D_e t}}\right) \quad (25)$$

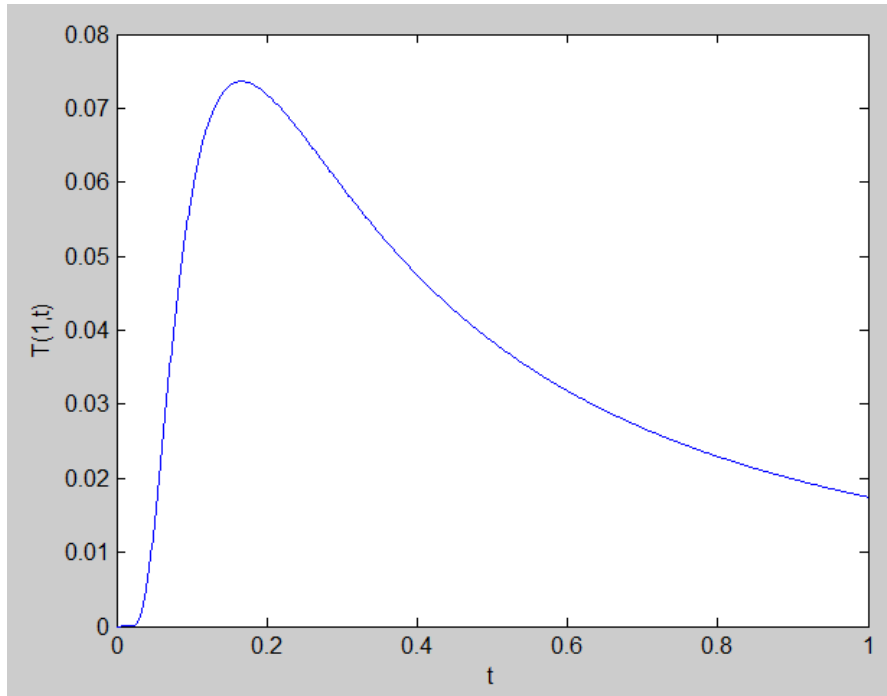


FIGURE 2 – Allure de la température en  $r = 1$  constant pour  $D_e = 1$

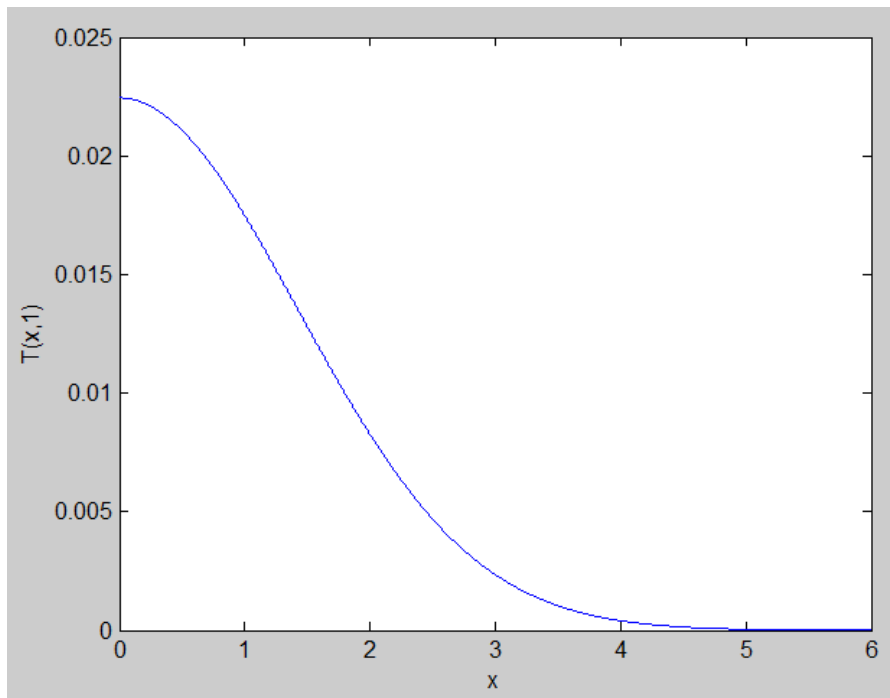


FIGURE 3 – Allure de la température en  $t = 1$  constant pour  $D_e = 1$

où  $B$  est une constante et

$$\Phi(x) = x^3 e^{-x^2} \quad (26)$$

Ce  $\Phi$  n'a pas grand intérêt, par contre la grandeur  $\frac{r}{\sqrt{D_e t}}$  sera réutilisée dans la suite pour l'étude du cas limite  $\lambda_K \rightarrow 0$ .

## 2.1.2 Réponse générale

### Résultat 3

Supposons qu'on connaisse la fonction  $T_{Green}(r, t)$  solution à un terme source dirac en temps. Cela correspond à des conditions initiales imposant une température nulle en dehors de la boule et non nulle dans la boule à  $t = 0^+$ . Alors on peut connaître la réponse  $T(r, t)$  à n'importe quelle excitation. En exprimant cette excitation comme un terme source libérant une puissance instantanée  $f(t)$  à la boule à l'instant  $t$ , la solution s'écrit :

$$T(r, t) = [f * T_{Green}(r, \cdot)](t) \quad (27)$$

où l'on définit le produit de convolution par

$$[u * v](t) = \int_{\mathbb{R}} u(s)v(t - s)ds \quad (28)$$

Ceci reste vrai pour le cas non ponctuel, en restant dans l'hypothèse d'une chauffe uniforme sur la boule : si l'on parvient à déterminer la réponse à un dirac en temps, il suffit de convoluer par l'excitation souhaitée pour avoir la solution pour cette excitation.

Pour cette raison, nous ne nous intéresserons qu'à la réponse impulsionnelle dans la suite.

## 2.2 Transformation de Laplace

Pour étudier le cas de la boule d'or non ponctuelle ( $R \neq 0$ ) en réponse impulsionnelle, nous allons utiliser la transformée de Laplace en temps.

### Résultat 4

La transformée de Laplace de la fonction température solution du système pour une excitation dirac en temps et uniforme sur la boule d'or s'écrit pour tout  $\rho \geq 1$  et  $s \geq 0$  :

$$\tilde{T}_e(\rho, s) = \frac{T_0 e^{(1-\rho)\sqrt{s}}}{\rho [\chi(1 + \sqrt{s}) + s + \lambda_K s(1 + \sqrt{s})]} \quad (29)$$

Et c'est l'unique solution dans la classe des fonctions bornées.

**Démonstration :** En annexe. ■

## 2.3 Cas analytique en l'absence de résistance interfaciale

Supposons à présent que la température à l'interface or/eau est continue, ce qui revient à supposer que la résistance interfaciale est nulle, i.e.  $\lambda_K = 0$ . Alors la transformée de Laplace devient :

$$\tilde{T}_e(\rho, s) = \frac{T_0 e^{(1-\rho)\sqrt{s}}}{\rho [\chi(1 + \sqrt{s}) + s]} \quad (30)$$

Ce cas correspond à l'hypothèse effectuée par Messieurs Bossy et Prost dans leur étude du système précédant mon stage pratique. Dans ce cas précis, la transformée de Laplace est tabulée et fournit une formule explicite de la température sous la forme :

### Résultat 5

$$T_e(\rho, \hat{t}) = \frac{1}{\rho} \frac{1}{\beta^+ - \beta^-} \left[ \beta^+ \exp\left(\beta^+(\rho - 1) + \beta^{+2}\hat{t}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\rho - 1}{\sqrt{\hat{t}}} + \beta^+ \sqrt{\hat{t}}\right) - \beta^- \exp\left(\beta^-(\rho - 1) + \beta^{-2}\hat{t}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\rho - 1}{\sqrt{\hat{t}}} + \beta^- \sqrt{\hat{t}}\right) \right] \quad (31)$$

Où

$$\begin{cases} \beta^+ = \frac{\chi}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{4}{\chi}} \right] \simeq 3,6 \\ \beta^- = \frac{\chi}{2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{4}{\chi}} \right] \simeq 1.4 \end{cases} \quad (32)$$

Cette expression a été déterminée et étudiée par A. Prost et E. Bossy dans [5]. Nous allons étudier la solution dans le cas  $\lambda_K \neq 0$  afin d'estimer la validité de cette hypothèse.

## 2.4 Théorèmes taubériens et application à la température à l'interface

Les théorèmes taubériens relient l'équivalent de la transformée de Laplace d'une fonction à l'équivalent de cette fonction pour les temps courts ou longs. Nous utiliserons la version exposée dans [6] (théorème 4, page 446), utilisée dans le cas particulier suivant :

Soit  $0 < k < +\infty$ ,  $f$  une fonction réelle à support positif ultimement monotone (ie. telle qu'il existe un  $x_0$  pour lequel elle est monotone sur l'intervalle  $[x_0; +\infty[$ ),  $L$  une fonction lentement variable en  $+\infty$  (ie.  $\forall x, \quad L(tx)/L(x) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} 1$ ). Alors :

$$\tilde{f}(s) \underset{s \rightarrow +\infty}{\sim} s^{-k} L(s) \quad \Leftrightarrow \quad f(x) \underset{x \rightarrow 0+}{\sim} \frac{1}{\Gamma(k)} x^{k-1} L\left(\frac{1}{x}\right)$$

Nous prendrons dans ce cas précis  $L = 1$ , qui est trivialement lentement variable.

(33)

### 2.4.1 Équivalent de la température à l'interface aux temps courts

Appliquons le théorème (33) à la transformée de Laplace donnée par (29). Il vient

### Résultat 6

$$T_e(1, \hat{t}) \underset{\hat{t} \rightarrow 0}{\sim} \frac{2T_0}{\lambda_K \sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \quad \partial_\rho T_e(1, \hat{t}) \underset{\hat{t} \rightarrow 0}{\sim} -\frac{T_0}{\lambda_K} \quad (34)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

Pour que cette approximation soit valable, il faut notamment que la température ainsi calculée reste faible devant la température maximale atteinte, qui elle-même sera inférieure

à  $T_0$ . Nous obtenons ainsi une condition sur les temps :

$$\frac{2T_0}{\lambda_K \sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \ll T_0 \quad (35)$$

$$i.e. \quad \hat{t} \ll \frac{\pi}{4} \lambda_K^2 \quad (36)$$

#### 2.4.2 Approximation de la température au voisinage de l'interface aux temps courts

##### Résultat 7

Nous pouvons alors reprendre l'équation (17) avec les conditions aux limites fixées comme étant données par (34). Cela nous donnera une approximation de la température aux temps courts (condition (36)).

$$T_e(\rho, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\hat{t}}}{\rho} \varphi \left( \frac{\rho - 1}{\sqrt{\hat{t}}} \right) \quad (37)$$

Où  $\varphi$  est solution du système :

$$\begin{cases} 2\varphi''(Y) + Y\varphi'(Y) - \varphi(Y) = 0 \\ \varphi(0) = 1 \\ \varphi'(0) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{cases} \quad (38)$$

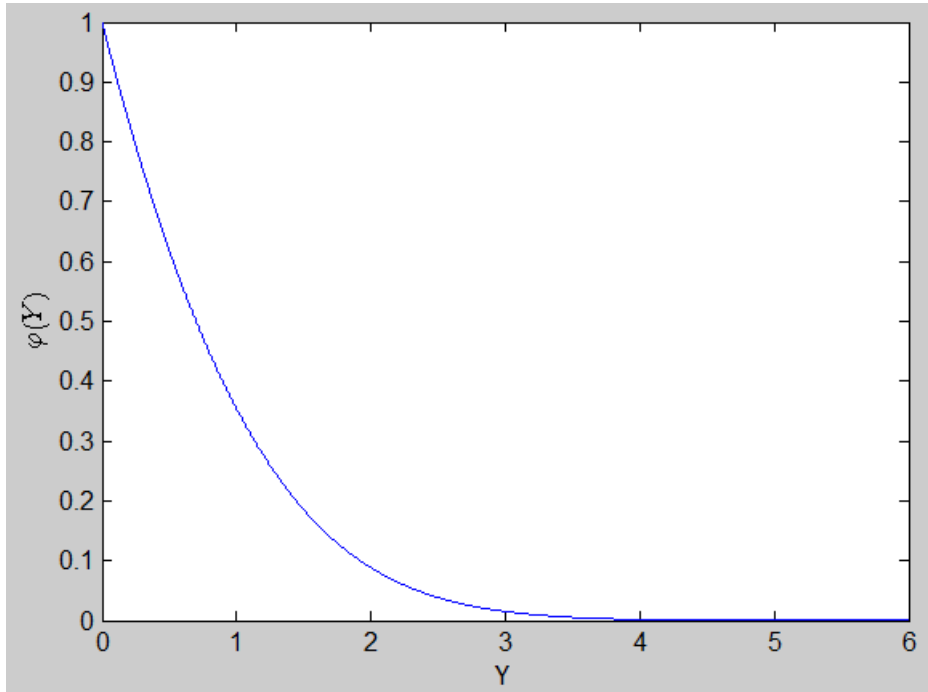


FIGURE 4 – Tracé de la fonction  $\varphi$

Démonstration : En annexe. ■

Nous obtenons au passage une deuxième condition de validité, en plus de (36) :

$$\hat{t} \ll \frac{\pi}{4} \quad (39)$$

## 2.5 Etude de la limite $\lambda_K \rightarrow 0$

Il est intéressant de se demander dans quelle mesure les résultats obtenus dans le cas  $\lambda_K \neq 0$  peuvent être raccordés au cas  $\lambda_K = 0$ . On remarque en effet que le comportement de ces deux régimes semble fondamentalement différent : dans le premier cas, la température à l'interface commence par croître depuis 0 alors que dans le second, la température de l'interface se fixe instantanément à la valeur de celle de la boule d'or. Le comportement aux temps faibles et dans la zone proche de l'interface est donc bien différent.

### 2.5.1 Changement d'échelle et conditions de validité

Cherchons une approche permettant de donner un sens à la limite  $\lambda_K \rightarrow 0$ , ainsi que ses conditions de validité.

**Changement d'échelle et simplification des équations** Le résultat (37) suggère d'utiliser le changement de variables suivant pour étudier les solutions au voisinage de l'interface ( $\rho \rightarrow 1$ ) et aux temps courts ( $\hat{t} \rightarrow 0$ ) :

$$\begin{cases} \hat{t} = \lambda_K^2 \tau \\ \rho = 1 + \lambda_K x \end{cases} \quad (40)$$

Et en utilisant que

$$\partial_\rho^2(\rho T_e)(\rho, \hat{t}) = 2\partial_\rho T_e(\rho, \hat{t}) + \rho \partial_\rho^2 T_e(\rho, \hat{t}) \quad (41)$$

les équations (17) et (18) se réécrivent :

$$\begin{cases} 2\frac{\lambda_K}{1 + \lambda_K x} \partial_x T_e(x, \tau) + \partial_x^2 T_e(x, \tau) = \partial_\tau T_e(x, \tau) \end{cases} \quad (42)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{\chi} \partial_\tau T_{Au}(\tau) = \lambda_K \partial_x T_e(0, \tau) \end{cases} \quad (43)$$

$$\begin{cases} \partial_x T_e(0, \tau) = T_e(0, \tau) - T_{Au}(\tau) \end{cases} \quad (44)$$

Et dans certaines conditions, on peut négliger les termes  $2\frac{\lambda_K}{1 + \lambda_K x} \partial_x T_e(x, \tau)$  ainsi que la variation de  $T_{Au}$  induite par  $\lambda_K \partial_x T_e(0, \tau)$ , ce qui nous donne le système suivant :

#### Système 5 (*Equations simplifiées*)

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_x^2 T_e(x, \tau) = \partial_\tau T_e(x, \tau) \\ T_{Au}(\tau) = T_0 \\ \partial_x T_e(0, \tau) = T_e(0, \tau) - T_0 \end{array} \right. \quad (45)$$

## Conditions de validité des approximations

### Résultat 8

Ce système simplifié est valide dès que les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\lambda_K \ll 1 \quad \tau \ll \frac{1}{\chi \lambda_K} \quad (46)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

## 2.5.2 Résolution par la transformée de Laplace

### Résultat 9

Le système (45) admet une solution de transformée de Laplace

$$\tilde{T}_e(x, s) = \frac{T_0 e^{-x\sqrt{s}}}{s(1 + \sqrt{s})} \quad (47)$$

Ce qui correspond à une solution exacte sous la forme :

$$T_e(x, \tau) = T_0 \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\tau}} \right) - e^x e^\tau \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\tau} + \frac{x}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] \quad (48)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

Il peut être intéressant de comparer la transformée de Laplace (47) à celle de (29). On a transformé  $\rho - 1$  en  $\lambda_K x$  et  $s$  en  $\frac{s}{\lambda_K^2}$  : on se place aux temps très courts, ce qui correspond aux indices très élevés dans la transformée de Laplace selon les théorèmes taubériens (comme dans la propriété (33)). Dans ce cadre, la solution générale devient :

$$\tilde{T}_e(x, s) = \frac{T_0 e^{-x\sqrt{s}}}{\rho \lambda_K^2 \left[ \chi \left( 1 + \frac{\sqrt{s}}{\lambda_K} \right) + \frac{s}{\lambda_K^2} + \frac{s}{\lambda_K} \left( 1 + \frac{\sqrt{s}}{\lambda_K} \right) \right]} \quad (49)$$

Et les termes du dénominateur qui l'emportent seront ceux en  $\frac{1}{\lambda_K^2}$ , qui une fois factorisés redonnent  $s(1 + \sqrt{s})$ . Il est à noter qu'il ne s'agit pas d'une simplification ne gardant que le terme de coefficient  $\lambda_K$  de l'expression générale, même si la formule obtenue est la même.

## 2.5.3 Equivalents et limites

Nous pouvons à présent vérifier que la solution donnée par (48) redonne les résultats connus pour les différents extrêmes compatibles avec les hypothèses, notamment  $\tau \rightarrow 0$  en posant  $X = \frac{x}{\sqrt{\tau}}$  constante.



Pour cela, nous utiliserons les équivalents suivants de la fonction erfc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{erfc}(u) \underset{u \rightarrow 0}{=} 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}u + o(u) \end{array} \right. \quad (50)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{erfc}(u) \underset{u \rightarrow +\infty}{=} \frac{e^{-u^2}}{\sqrt{\pi}u} + o\left(\frac{1}{u}\right) \end{array} \right. \quad (51)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{erfc}(A+u) \underset{u \rightarrow 0}{=} \text{erfc}A - u \frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-A^2} + o(u) \end{array} \right. \quad (52)$$

## Temps réduits courts

### Résultat 10

À  $X = \frac{x}{\sqrt{\tau}}$  constant,

$$T_e(x, \tau) \underset{\tau \rightarrow 0}{=} 2 \frac{T_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} \left[ -X \sqrt{\pi} \text{erfc}(X) + e^{-X^2} \right] + o(\sqrt{\tau}) \quad (53)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

Cette formule nous rappelle celle trouvée dans l'équation (37) : ici  $\sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{t}}{\lambda_K}$  et  $\rho = 1 + \lambda_K x$  donc la solution (37) s'écrit à l'ordre 0 en  $\lambda_K$  :

$$T_e(x, t) = 2 \frac{T_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} \varphi(X) \quad (54)$$

Cela correspond tout à fait à la forme de l'équivalent trouvé. Il ne reste plus qu'à vérifier que la formule obtenue vérifie le même système d'équations que (38). On trouve :

### Résultat 11

La fonction suivante est solution du système (38) :

$$\varphi(Y) = -\frac{Y}{2} \sqrt{\pi} \text{erfc}\left(\frac{Y}{2}\right) + e^{-\frac{Y^2}{4}} \quad (55)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

On a donc finalement trouvé la solution à ce système, qui traitait des temps courts, dans la limite où l'on reste proche de l'interface.

**Temps réduits grands** On remarque que dans les conditions de validité (46) pour les faibles  $\lambda_K$ , la gamme de  $\tau$  est très large. Comme le système (45) (auquel la température obéit) ne dépend plus de  $\lambda_K$ , on peut regarder l'équivalent de la solution de (48) pour  $\tau \rightarrow +\infty$ , en prenant  $\lambda_K \rightarrow 0$  variant de manière à assurer que  $\tau$  est dans la zone de validité des hypothèses, toujours à  $X = \frac{x}{2\sqrt{\tau}}$  fixé :

## Résultat 12

$$T_e(x, \tau) = T_0 \cdot \operatorname{erfc}(X) + \underset{\tau \rightarrow +\infty}{o} \left( \frac{1}{\sqrt{\tau}} \right) \quad (56)$$

**Démonstration :** En annexe. ■

## Recollement des solutions à $\lambda_K \rightarrow 0$

### Résultat 13

*Aux temps courts et près de l'interface, lorsque  $\lambda_K \rightarrow 0$ , la solution réelle se rapproche du profil en  $\operatorname{erfc}$  correspondant à  $\lambda_K = 0$  exprimé en (31) en dehors d'une zone négligeable autour de 0 en temps et espace.*

Le profil en  $\operatorname{erfc}$  correspond à la chauffe d'un milieu unidimensionnel initialement à température 0 par un thermostat de température  $T_0$ , avec hypothèse de continuité à l'interface. Cela correspond presque à nos hypothèses : la température de la boule est supposée constante, et nous nous plaçons près de l'interface, ce qui justifie l'absence de terme sphérique (en effet  $X$  est supposé fixé mais  $\tau \rightarrow 0$ , donc on a forcément  $x \rightarrow 0$ , ce qui nous place près de l'interface). Le système avec résistance interfaciale nulle obéit à ces conditions au voisinage de l'interface, et si l'on fait tendre la résistance interfaciale du système général vers 0, on obtient la même solution. On a donc montré ici qu'aux temps "moyens" (temps  $\hat{t}$  courts mais temps réduits  $\tau$  longs), c'est-à-dire après un temps caractéristique "d'établissement de la continuité de la température à l'interface", la solution avec résistance interfaciale se comporte de la même façon que celle qui suppose la température continue à l'interface. Attention toutefois, au bout de ce temps, l'écart de température à l'interface a été considérablement réduit, mais il ne s'annule jamais, sinon il n'y aurait plus de flux thermique !

Cela nous confirme l'intuition selon laquelle faire tendre  $\lambda_K$  vers 0 fait tendre la solution vers celle avec continuité de la température à l'interface, pourvu que l'on "oublie" la singularité en  $\hat{t} \rightarrow 0$ . Cette singularité a pour durée  $\hat{t}_{sing} = \tau_0 \lambda_K^2$ , où  $\tau_0$  est un temps caractéristique correspondant à l'instant où  $T_e$  commence à se comporter comme  $\operatorname{erfc}$ , et pour taille caractéristique  $\rho_{sing} - 1 = x_0 \lambda_K$  où  $x_0 = X \cdot \sqrt{\tau_0}$ , et cette singularité devient donc bien négligeable lorsque  $\lambda_K \rightarrow 0$ .

Pour déterminer  $\tau_0$ , on écrit que

$$\frac{e^{-X^2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\tau}} \ll 1 \quad (57)$$

Soit

$$\tau \gg \frac{e^{-2X^2}}{\pi} \quad (58)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sim \frac{1}{\pi} \\ X \rightarrow 0 \\ \rightarrow 0 \\ X \rightarrow +\infty \end{array} \right. \quad (59)$$

Ceci correspond à une taille de singularité  $\hat{t}_{sing} = \frac{\lambda_K^2}{\pi}$  et  $\rho_{sing} - 1 = X \frac{\lambda_K}{\sqrt{\pi}}$ , à comparer à la condition de validité (46) qui impose  $\hat{t}_{approx} = \frac{\lambda_K}{\chi}$ . Lorsque  $\lambda_K \rightarrow 0$ , on a donc le même comportement aux temps courts en dehors d'une singularité qui devient effectivement négligeable en comparaison de la zone de validité.

## 3 Simulations numériques

Pour obtenir le profil de température dans le cas général, il est nécessaire de passer par un algorithme numérique. Nous avons procédé en trois étapes : tout d'abord, la température issue d'une excitation impulsionnelle est calculée, puis convoluée avec une excitation gaussienne pour donner le "vrai" profil de température, et enfin on en déduit l'onde acoustique.

J'ai repris l'étape de calcul de la pression de précédents programmes, et je me suis concentré sur l'obtention du champ de température.

### 3.1 Boule d'or avec résistance interfaciale

Amaury Prost avait déjà réalisé un algorithme effectuant la convolution puis le calcul de la pression dans le cas où la température était donnée par l'expression analytique (31). J'ai alors implémenté un algorithme de calcul de la température impulsionnelle lorsqu'on prend en compte une résistance interfaciale et adapté le programme originel pour qu'il parte de cette source. Je détaillerai dans la suite les algorithmes de calcul de la température.

#### 3.1.1 Principe de l'algorithme de calcul thermique

L'algorithme employé a été en grande partie repris de celui présenté dans [2]. Il consiste à se ramener à une seule dimension d'espace, puis à discrétiser en temps et espace. On calcule alors successivement la température de la boule d'or, supposée uniforme, grâce au gradient de température dans l'eau à l'interface, puis la température de l'eau sur le bord de la boule en utilisant la continuité du flux et enfin la température dans le reste de l'eau *via* un algorithme de type Runge Kutta d'ordre 4 avec l'équation de la chaleur. Les conditions initiales sont choisies pour l'or et pour l'eau hors de l'interface de la même manière que dans le problème initial (eau à  $T = 0$ , or à  $T = T_0 = 1$ ) et sur l'interface, la température de l'eau est choisie de manière à vérifier la condition de continuité du flux.

Les formules utilisées sont précisées en annexe.

#### 3.1.2 Problèmes rencontrés

Le pas spatial minimal imposé par la simulation acoustique (on prend  $dr \leq R_{Boule}/8$ ) induit des résultats qui sous-estiment de manière conséquente le gradient de température au voisinage de l'interface dès que  $\lambda_K$  devient faible devant ce pas. Cela a pour conséquence un ralentissement du refroidissement de la boule. Les simulations acoustiques qui en découlent présentent quant à elles une différence bien visible : les amplitudes des signaux acoustiques obtenus diffèrent de plus de 30% selon que l'on prend l'expression analytique à  $\lambda_K = 0$  ou le résultat de la simulation thermique.

Pour résoudre ce problème, on va prendre des pas spatiaux et temporels beaucoup plus petits dans la simulation numérique, qui vérifient toujours les conditions de stabilité et de convergence des algorithmes. Lorsqu'on divise par 10 le pas spatial et que l'on prend un point spatial sur 10 pour écrire le résultat thermique final, et de même pour les temps, le signal acoustique obtenu est pratiquement identique à celui partant de l'expression analytique. Nous garderons donc cette valeur de décimation dans la suite.

### 3.1.3 Résultats obtenus

#### PRÉLIMINAIRES : Allure typique du signal acoustique

On trace en abscisse le temps et en ordonnées la pression à la surface de la nanobille.

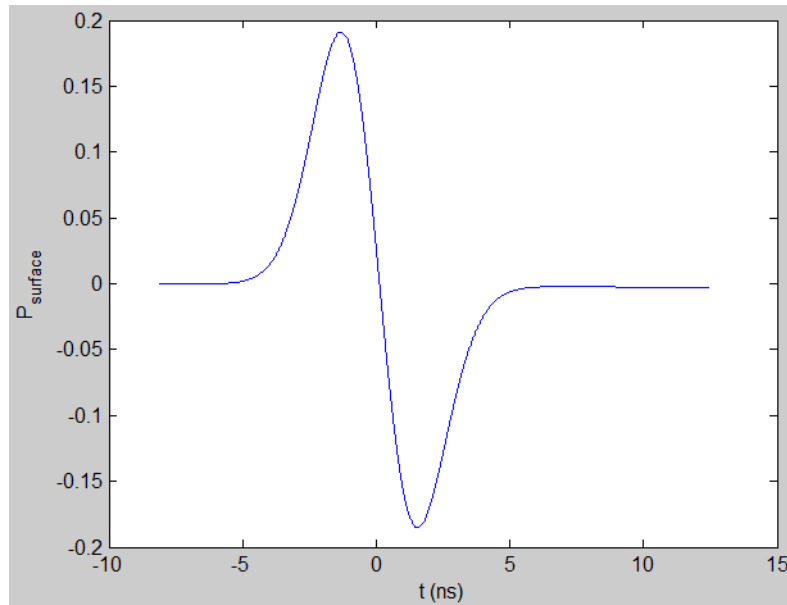


FIGURE 5 – Allure du signal acoustique linéaire

Le signal obtenu pour les faibles excitations est un signal bipolaire correspondant au cas linéaire de l'équation, c'est-à-dire le cas où  $\beta$  peut être considérée comme constante.

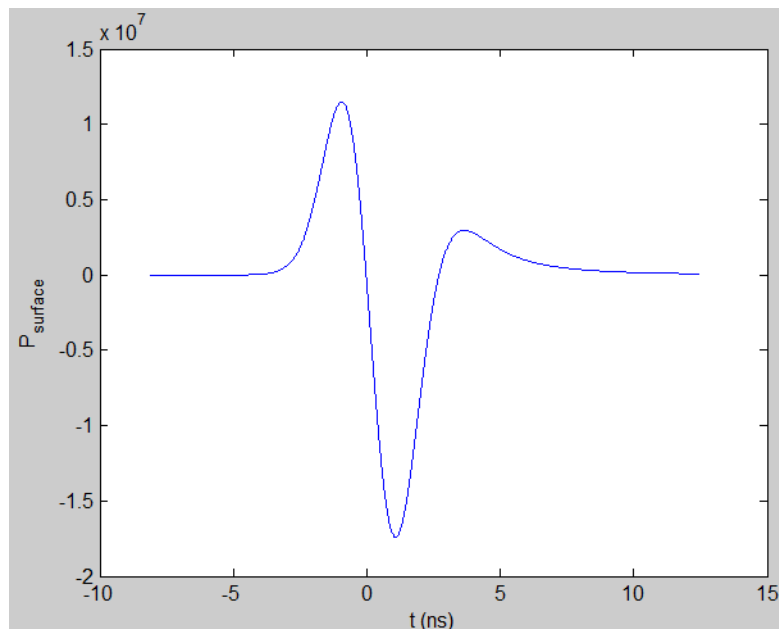


FIGURE 6 – Allure du signal acoustique non linéaire

Pour les fortes excitations, il n'est plus possible de prendre  $\beta$  constant dans l'équation de génération acoustique. Une non-linéarité apparaît, et se manifeste par la tripolarité du signal.

### Allure du profil de température avec introduction d'une résistance interfaciale

La prise en compte d'une résistance interfaciale modifie le profil de température du système. Plus la résistance interfaciale est importante (ie. plus  $\lambda$  est élevé), plus le transfert thermique entre la boule et l'eau sera ralenti. Cela a pour effet une chauffe de la boule d'or plus importante et un échauffement de l'eau moindre et retardé par rapport aux faibles résistances, comme on peut le voir ci-dessous (en abscisse, le temps, en ordonnée, la température. La courbe verte correspond au paramètre  $\lambda = 0$ , la courbe bleue à  $\lambda = 1$  et la courbe rouge à  $\lambda = 10$ . L'excitation est un pulse gaussien de  $3,3ns$  centré en 0 d'amplitude identique dans les 3 cas) :

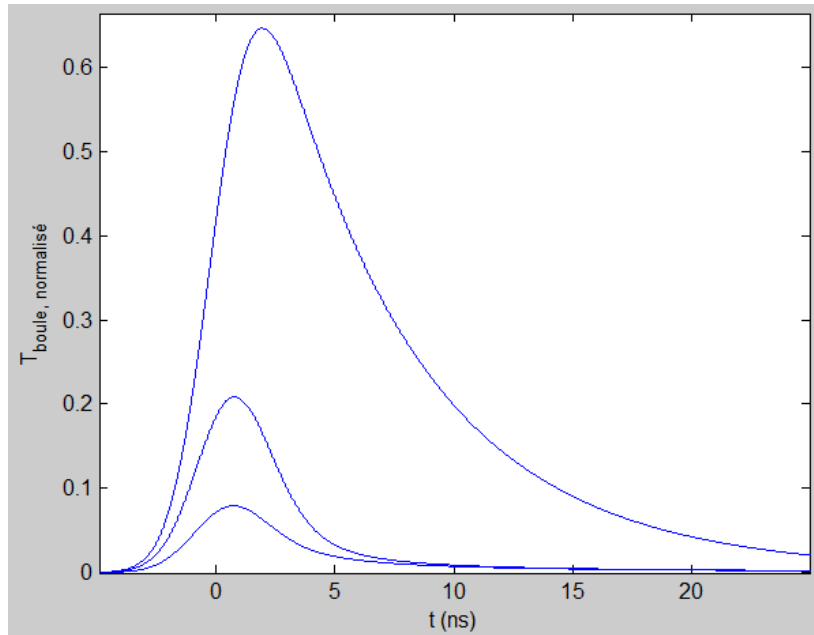


FIGURE 7 – Température normalisée (en  $K.J^{-1}$ ) de la boule d'or suite à une excitation gaussienne pour trois résistances interfaciales (0, 1 et 10). Plus la résistance est importante, plus le maximum est élevé.

L'excitation est un pulse gaussien centré en 0. On remarque le décalage du pic vers la droite avec l'augmentation de la résistance, de même que l'augmentation de la température maximale de la boule.

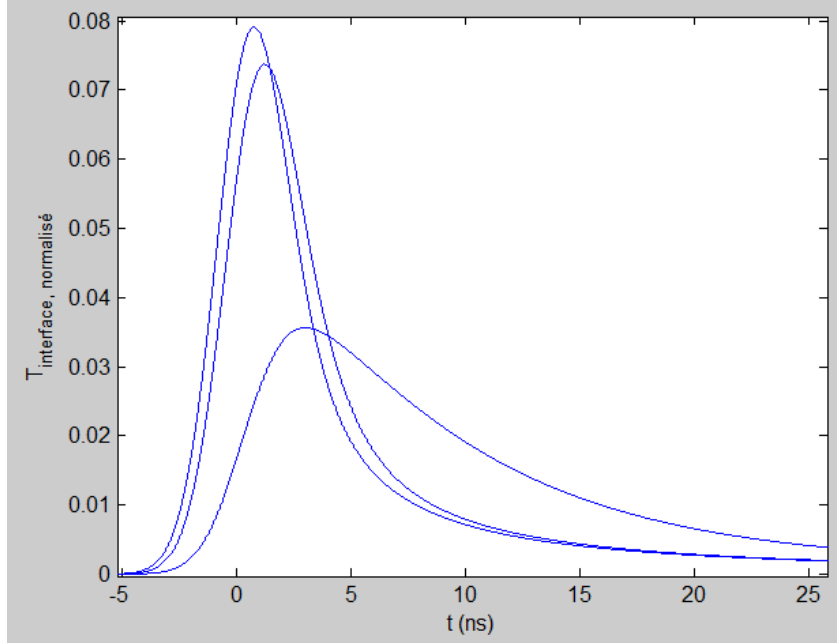


FIGURE 8 – Température normalisée (en  $K.J^{-1}$ ) dans l’eau à l’interface eau/or suite à une excitation gaussienne pour trois résistances interfaciales (0, 1 et 10 dans l’ordre des maxima décroissants)

On remarque que l’échauffement est amorti et étalé dans le temps pour de grandes résistances.

### Tracé $\log(P_{max}) = f(\log(E_{abs}))$ pour différents rayons, sans résistance interfaciale

Pour comparer les réponses acoustiques aux différentes fluences, rayons et résistances interfaciales considérées, nous partirons du principe que l’amplitude du premier pic de la réponse acoustique donne de manière fiable l’énergie émise. Un argument en faveur de ce choix est que certaines sources ne sont pas prises en compte : on néglige les sources aux temps longs et loin de la boule. Cela induit des perturbations sur la fin du signal acoustique : le premier pic fournit donc les informations les plus fiables.

Dans les courbes suivantes, on veut pouvoir estimer l’influence de l’énergie absorbée par la boule ( $E_{abs}$ ) sur le signal. Cela nécessite de considérer une très large gamme d’énergie (entre  $10^{-11}$  et  $10^{-17}J$ ), ce qui impose un tracé log/log. Cela aura de surcroît l’avantage de mettre en évidence le comportement linéaire (pente 1) et non-linéaire (pente proche de 2) du système.

On remarque que les courbes se rejoignent en régime linéaire dans la figure 9 : cela montre qu’à cette échelle et en régime linéaire, la réponse acoustique est donnée de manière très satisfaisantes par l’hypothèse d’une boule ponctuelle. La courbe rouge se détache légèrement des autres, ce qui montre que cette approximation atteint ses limites pour cette taille de boule.

Le régime non-linéaire est bien visible avec une pente asymptotique de 2. Contrairement au régime linéaire, ce régime dépend fortement des dimensions de la boule.

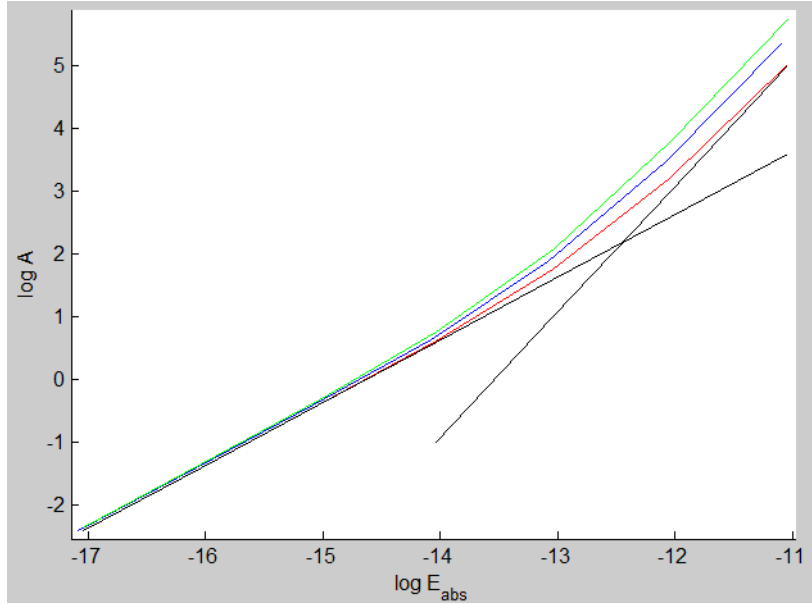


FIGURE 9 – Amplitude du signal acoustique émis par des boules d’or nues de rayon variable (10 - 20 - 40 nm) en fonction de l’excitation. Les deux courbes noires ont pour pentes respectives 1 et 2.  
de haut en bas :  $R = 10nm$ ,  $R = 20nm$ ,  $R = 40nm$ .

### Tracés avec introduction d’une résistance interfaciale

Amplitude du signal acoustique émis par une boule d’or sans silice pour différentes résistances interfaciales en fonction de l’excitation : tracé du log de l’amplitude du premier pic du signal acoustique émis par une nanobille d’or en fonction du log de l’énergie absorbée par la boule, pour des résistances interfaciales caractérisées par  $\lambda_K = 0, 1, 2$ . Plus la résistance est grande, plus l’amplitude est faible. On a donc en descendant :  $\lambda_K = 0$ , puis 1, puis 2.

Les résistances interfaciales sont prises inférieures à 2 car selon [2], c’est dans cette gamme que se trouve la résistance interfaciale pour ces tailles de boules.

La résistance interfaciale n’a pratiquement aucun effet pour une boule de 10nm de rayon. (moins de 5% d’écart entre  $\lambda_K = 0$  et  $\lambda_K = 2$ )



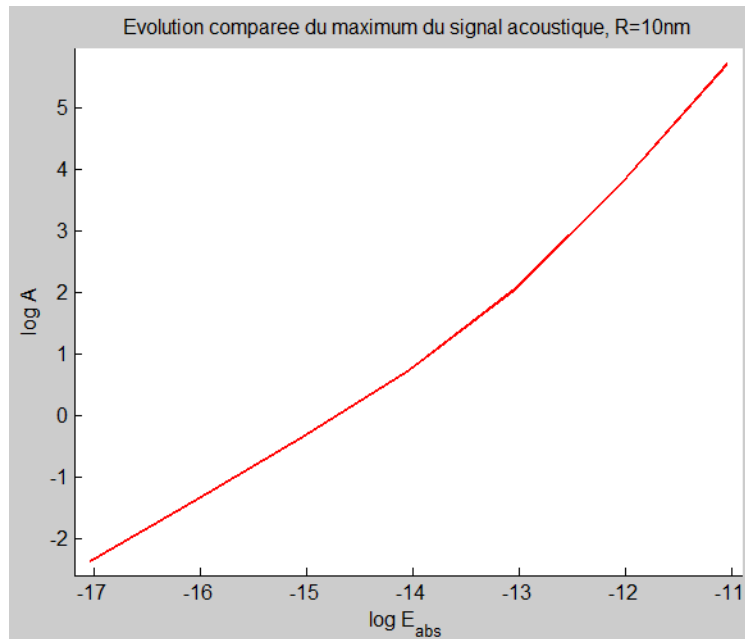


FIGURE 10 – Boule d’or de 10 nm de rayon

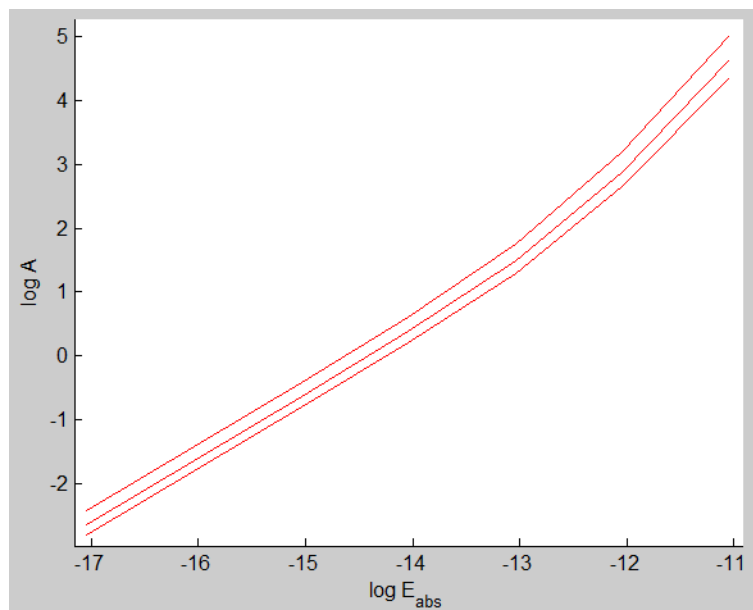


FIGURE 11 – Boule d’or de 40 nm de rayon

Pour cette taille de boule, on observe un écart correspondant à un facteur multiplicatif d’environ 1,5 entre les différentes réponses à faible énergie et 2 à haute énergie. Toutefois, si on considère que le paramètre  $R \cdot \lambda_K$  (soit  $\frac{\kappa_e}{h}$ ), qui ne dépend *a priori* que des matériaux et non de la forme de l’objet, est constant, alors il faudrait prendre des  $\lambda_K$  inférieurs à 0,5 pour ce rayon de boule. La prise en compte de cette résistance permet donc d’expliquer une atténuation du signal d’un facteur ne pouvant dépasser 2.

## 3.2 Boule d'or avec une enveloppe de silice

On s'attend plutôt à des  $\lambda_K$  inférieurs à l'unité dans les conditions du problème. La référence [2] évoque des  $\lambda_K$  entre 0 et 2 (pour des rayons entre  $5nm$  et  $40nm$ ) pour l'interface or/eau.

Les courbes sont pratiquement confondues pour les boules de rayon  $10nm$ . Cela implique que la différence sera difficile voire impossible à voir, au vu de l'imprécision intrinsèque du montage expérimental. On va donc plutôt considérer des boules d'or avec ou sans enrobage de silice, pour lesquelles la différence devrait être plus manifeste. On peut supposer que les résistances interfaciales au niveau des deux interfaces de la bille avec enrobage ne sont pas beaucoup plus élevées que pour l'interface or/eau de la bille sans enrobage, ce qui donnerait des  $\lambda_K$  inférieurs à l'unité pour les interface or/silice et silice/eau.

Les grandeurs correspondant aux verres présentent une forte variabilité selon sa composition ou sa structure. Nous avons pris les valeurs suivantes pour l'enveloppe de silice, issues de [7] et [3].

$$\begin{cases} \rho_{SiO_2} = 2200 & kg.m^{-3} \\ c_{P,SiO_2} = 740 & J.K^{-1}.kg^{-1} \\ D_{SiO_2} = 8,5.10^{-7} & m^2.s^{-1} \\ c_{SiO_2} = 6000.10^3 & m.s^{-1} \end{cases} \quad (60)$$

### 3.2.1 Principe de l'algorithme

On se ramène de la même manière à un système ayant une dimension en espace et une dimension temporelle. Il faut alors prendre en compte la présence de 2 couches. On va donc calculer la température de la boule d'or, à l'interface or/silice et dans la silice de la même manière que dans le cas sans enveloppe de silice. Ensuite, on calcule la température sur l'interface interne silice/eau, puis sur l'interface externe, et enfin dans l'eau. On s'inspire pour cela de la relation présentée dans [2] pour traiter de l'interface or/eau lorsque la boule d'or n'est plus supposée parfaitement conductrice. Le calcul de la température dans l'eau et dans la silice se fait *via* un algorithme de type Runge Kutta d'ordre 4.

L'implémentation détaillée se trouve en annexe.

### 3.2.2 Problèmes rencontrés

Les formules utilisées aux interfaces doivent être choisies soigneusement car un mauvais choix peut provoquer des ralentissements considérables (sûrement dûs à des phénomènes de saturation) ou des résultats erronés. De plus, il faut s'assurer d'avoir suffisamment de mémoire pour manipuler les données (cela peut nécessiter plus de 2 Go de RAM dans les simulations avec silice que j'ai effectuées.)

### 3.2.3 Résultats obtenus

Dans un premier temps, nous avons attribué à la silice les mêmes caractéristiques que l'eau et nous avons considéré la résistance interfaciale silice / eau comme étant nulle, afin de valider le programme. De plus, nous avons fait émettre la silice dans cette simulation. Le résultat final est très proche des simulations acoustiques précédentes, malgré un petit écart loin de la boule et aux temps longs. Nous avons considéré ce résultat comme suffisant pour la suite.

Nous considérons que ni la silice, ni l'or, ne participent à l'émission photoacoustique, ce qui revient à supposer leur coefficient  $\beta$  nul dans (8). Cette hypothèse a pour but de simplifier les calculs : il a été montré ([5]) que l'or émettait de façon négligeable par rapport à l'eau dans le cas d'une nanobille sans enveloppe de silice sauf autour de  $4^\circ\text{C}$  et pour les grandes boules : le  $\beta$  de l'or prend en effet des valeurs proches de  $10^{-5}\text{K}^{-1}$ . La silice a quant à elle des  $\beta$  de l'ordre de  $10^{-7}\text{K}^{-1}$ , ce qui justifie l'hypothèse qu'elle émet de façon négligeable. A titre de comparaison, à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\beta_{eau} = 2.10^{-4}\text{K}^{-1}$ .

**Comparaison des courbes de température avec celles obtenues pour des boules d'or pour une excitation gaussienne** Nous allons comparer le profil temporel issu d'une excitation gaussienne de la température de la boule de silice et du côté externe de chaque interface au profil obtenu pour des boules de  $20\text{nm}$  et de  $40\text{nm}$ , qui sont les rayons les plus proches correspondant aux  $15\text{nm}$  et  $35\text{nm}$  des deux interfaces de la boule enrobée de silice. On néglige toute résistance interfaciale : la continuité de la température est supposée à chaque interface. Les points d'observation sont résumés sur le schéma ci-dessous :

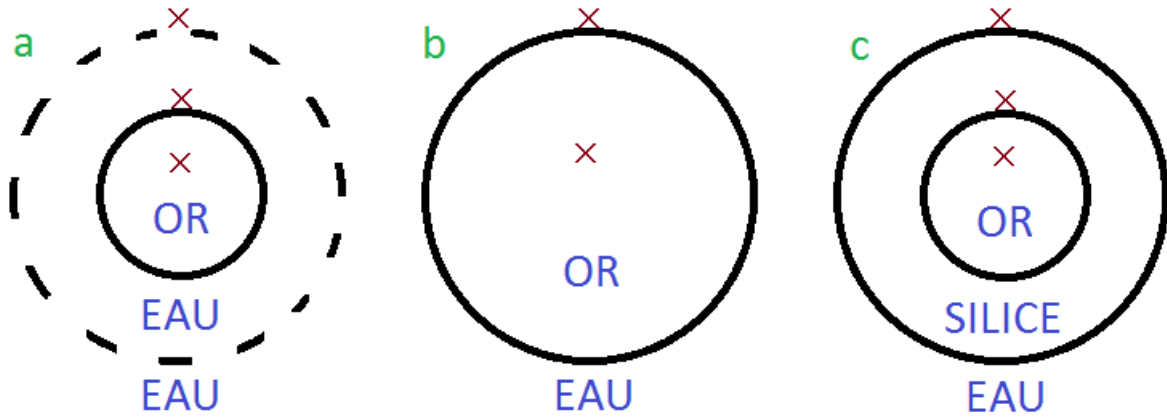


FIGURE 12 – Les trois boules à comparer et les points de mesure.

La boule **a** est une boule d'or sans enrobage de  $20\text{nm}$  de rayon. Nous allons considérer la température de la boule, la température sur son interface externe et la température dans l'eau à une distance de  $40\text{nm}$  du centre de la boule. La boule **b** est une boule d'or sans enrobage. Nous allons considérer la température de la boule et la température sur son interface externe. La boule **c** est une boule d'or de  $15\text{nm}$  de rayon avec un enrobage augmentant son rayon à  $35\text{nm}$ . Nous allons considérer la température de la boule, la température sur son interface or/silice externe et la température sur son interface silice/eau externe.

Les profils de températures ne sont pas comparables.

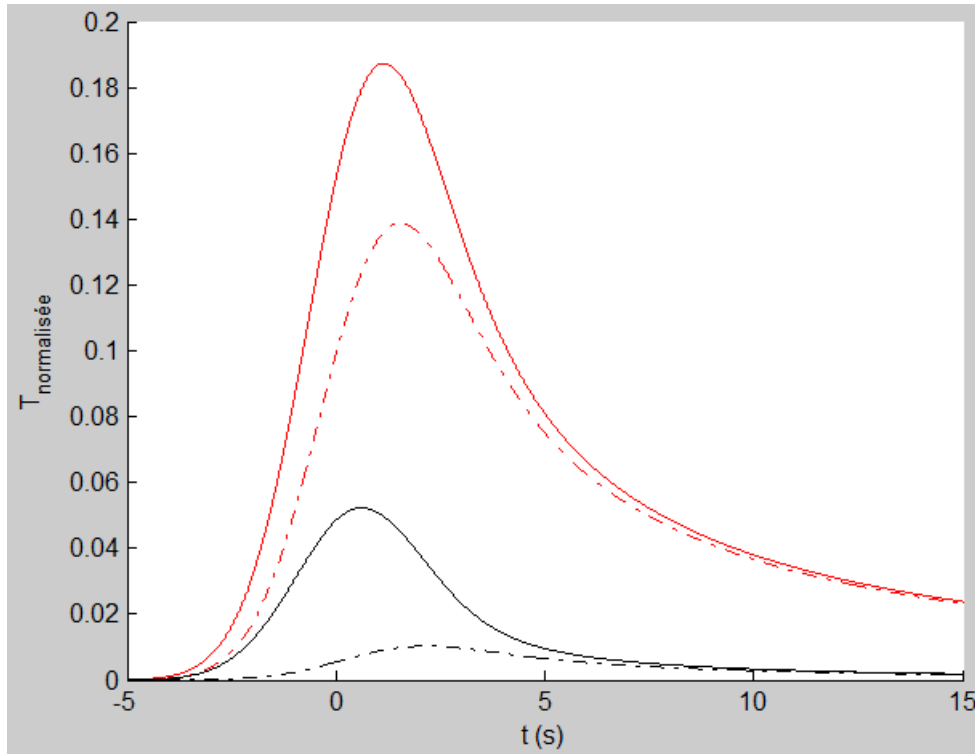


FIGURE 13 – Comparaison de **b** et **c**. En trait plein, la température normalisée (en  $K.J^{-1}$ ) de la boule d'or, en traits pointillés celle de l'interface externe ; en rouge, la boule nue (ce sont les deux courbes du dessus), en noir celle avec enrobage (celles en dessous).

Les profils de température sont presque comparables. La taille de la boule d'or est de  $15nm$  de diamètre pour la boule avec enrobage de silice et  $20nm$  pour celle sans enrobage, on peut donc considérer que la différence entre les courbes est liée à l'enrobage de la boule. Il semblerait ici que la silice permette une évacuation plus efficace de la chaleur.

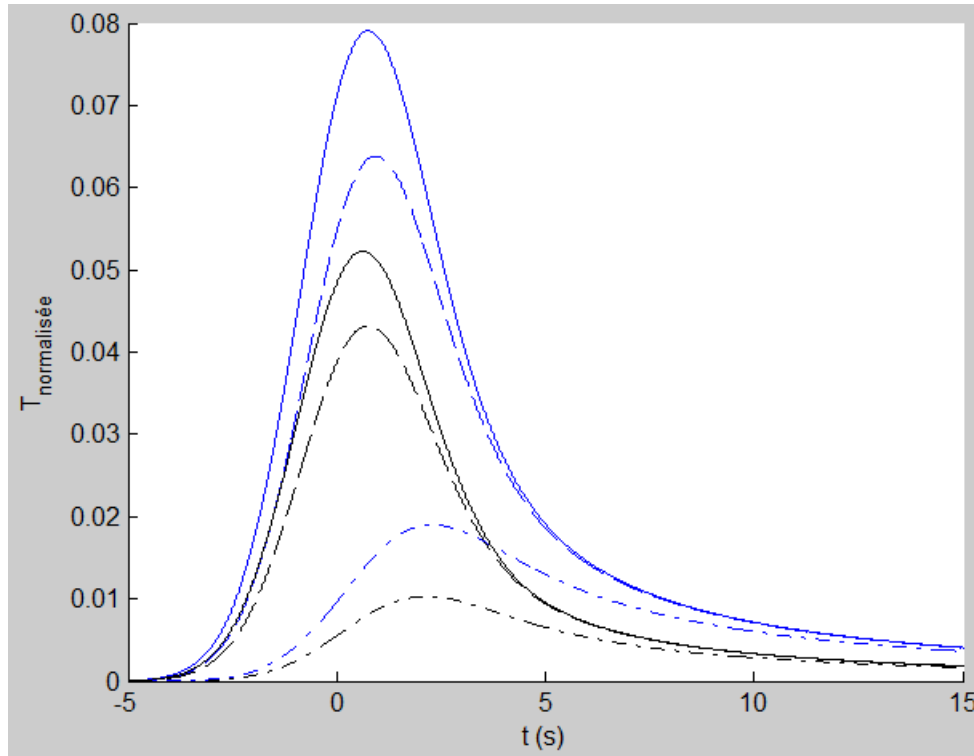


FIGURE 14 – Comparaison de **a** et **c**. Traits plein : boule d'or ; traits pointillés : point à  $20nm$  du centre ; traits tiret-point : point à  $40nm$  du centre. En bleu, la boule nue, en noir la boule enrobée. (dans l'ordre de haut en bas : bleu/bleu/noir/noir/bleu/noir)

### Courbe log/log pour la silice pour différentes résistances interfaciales

Pour les valeurs de résistance interfaciales considérées (inférieures à 1 pour les deux interfaces), le signal acoustique ne varie pratiquement pas, comme le montre la figure 15 :

Les courbes diffèrent de moins de 30% en régime linéaire ( $\log(E_{abs}) = -17,5$ ) et moins de 45% en non-linéaire ( $\log(E_{abs}) = -11,5$ ) lorsque l'on suppose une résistance interfaciale sur l'interface silice/eau, et de moins de 5% en régime linéaire ( $\log(E_{abs}) = -17,5$ ) et moins de 7% en non-linéaire ( $\log(E_{abs}) = -11,5$ ) si l'on considère la résistance de l'interface or/silice. Plus la résistance est grande, plus l'amplitude est faible.

Cela justifie donc l'approximation consistant à négliger toute résistance interfaciale pour l'interface or/silice et à négliger dans un premier temps la résistance interfaciale silice/eau, qui influe beaucoup moins sur le signal que l'enveloppe de silice elle-même.

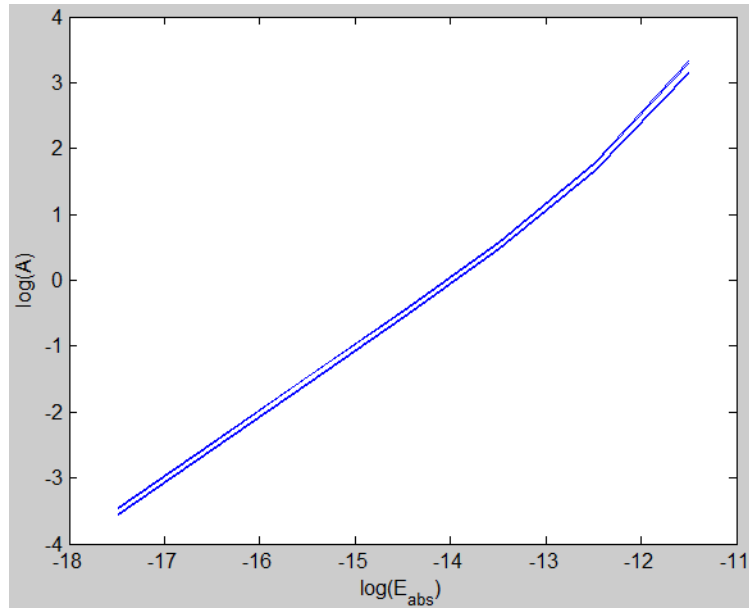


FIGURE 15 – Amplitude du signal acoustique émis par une boule d’or de 30 nm de diamètre avec un enrobage de silice d’épaisseur 20 nm pour différentes résistances interfaciales en fonction de l’excitation : tracé du log de l’amplitude du premier pic du signal acoustique émis par une nanobille d’or en fonction du log de l’énergie absorbée par la boule, pour des résistances interfaciales caractérisées par  $\lambda_K = 0$  et 1 pour chaque interface.

### Comparaison log/log avec et sans silice (R=10,20nm sans silice / R=15-35nm avec silice)

Traçons un comparatif de l’émission acoustique par des boules d’or avec et sans enrobage de silice pour des tailles comparables à résistances interfaciales nulles (figure 16)

Ce résultat ne correspond pas en régime linéaire à l’effet prédit par [8] : une boule d’or enrobée de silice émet ici moins plus qu’une boule d’or nue de même rayon en régime linéaire. Cet effet est de surcroît loin d’être négligeable : il s’agit d’un facteur 4 pour une énergie absorbée par la boule d’or de  $10^{-17} J$ . Le simple ajout d’une couche de silice devrait diminuer l’amplitude du signal émis d’un ordre de grandeur !

Ce phénomène a l’air de se produire également en régime non-linéaire, mais il n’est pas possible avec ces données de le quantifier, car le régime non-linéaire asymptotique n’est pas atteint.

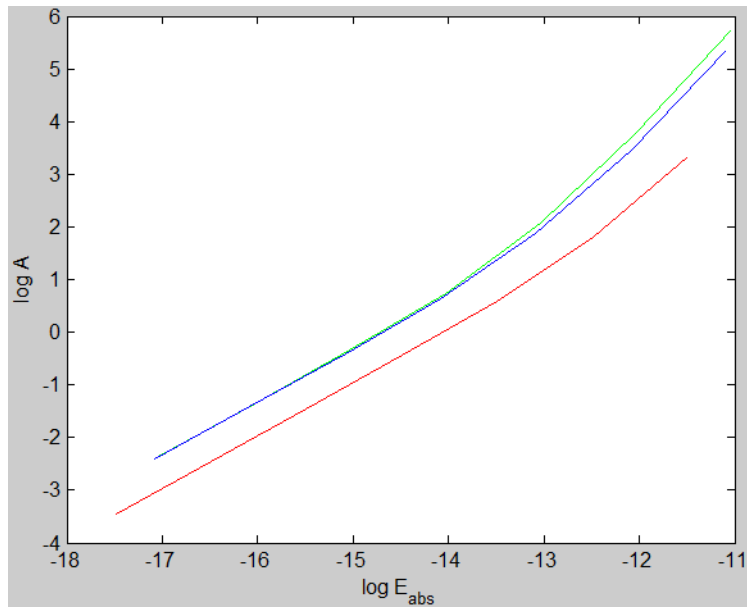


FIGURE 16 – Amplitude du signal acoustique émis par une boule d'or de  $30nm$  de diamètre avec un enrobage de silice d'épaisseur  $20nm$  (au-dessus), une boule d'or nue de  $20nm$  de diamètre (au milieu) et une boule d'or nue de  $40nm$  de diamètre (en dessous) : tracé du log en base 10 de l'amplitude du premier pic du signal acoustique émis par une nanobille d'or en fonction du log en base 10 de l'énergie absorbée par la boule.

## 4 Manipulations expérimentales

### 4.1 Dispositif expérimental

Ceci est une description rapide, les détails et références sont reportées en annexe.

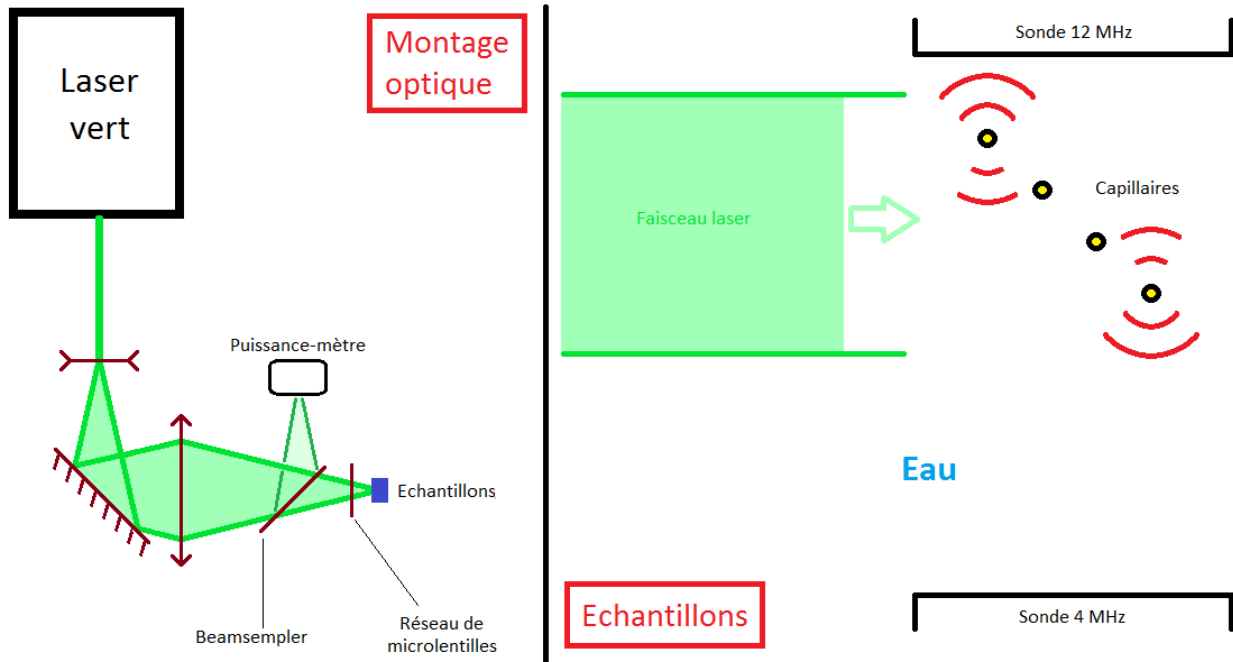


FIGURE 17 – Schéma du montage optique (à gauche) et détail du montage des échantillons (à droite)

Nous disposons d'un laser émettant des impulsions nanoseconde dans le vert ( $\lambda = 532nm$ ). Le faisceau vert obtenu passe par une lentille divergente puis convergente telle que le signal se focalise sur l'échantillon. Avant d'y arriver, il passe par un beamsampler qui prélève une partie du signal et l'envoie à un puissance-mètre, afin d'évaluer la fluence incidente sur l'échantillon, puis par un diffuseur (qui produit un faisceau rectangulaire de fluence pratiquement constante sur l'étendue du faisceau) placé entre le beamsampler et l'échantillon, et enfin éclaire l'échantillon. On connaît cette fluence et on sait qu'elle est constante sur toute la zone éclairée de tous les échantillons, qui sont des capillaires remplis d'une solution au choix plongés dans une cuve d'eau.

Ensuite, deux sondes à ultrasons récoltent le signal produit. Ces sondes sont reliées à un échographe qui fournit le signal mesuré à un programme MatLab qui restitue la distribution des sources et l'intensité acoustique émise en chaque point de l'espace à un instant donné.

### 4.2 Grandeur mesurée

L'échantillon émetteur est un ensemble de nanoparticules émettant un signal que l'on peut déterminer numériquement. Toutefois il est impossible de mesurer directement ce signal à cause de deux effets principaux : d'une part ce signal est filtré spatialement par le fait que toutes les nanosphères soient situées à l'intérieur d'un capillaire cylindrique, et d'autre part il est filtré par la bande passante des sondes. Ces deux aspects ne permettent de retrouver que la composante basses fréquences du signal. On suppose que la présence du cylindre en



polycarbonates n'induit pas de différence notable quand à la comparaison des amplitudes relatives (mais cela déforme par contre probablement l'allure du signal).

D'autre part, le montage est très sensible au réglage de la position des sondes et capillaires, il est donc plus judicieux de faire des mesures relatives plutôt qu'absolues.

### 4.3 Protocole de mesure

Le protocole de mesure précis est détaillé en annexe. Nous présenterons ici une description synthétique du protocole.

Nous plaçons les échantillons, qui peuvent être de l'eau, de l'encre bleue ou noire ou des solutions de nanobilles avec ou sans enrobage de silice dans des capillaires plongés dans de l'eau. Nous les éclairons par un faisceau de fluence constante et mesurons le signal émis grâce aux sondes. Dans un premier temps, nous effectuons des mesures sur des échantillons identiques pour régler la position des sondes et capillaires pour optimiser le résultat observé, puis nous injectons les vraies solutions. Ensuite, nous réalisons un enregistrement du bruit systématique afin de s'en affranchir. Il n'est alors plus possible de bouger le dispositif. Puis nous réalisons les enregistrements du signal temporel pour les différents éléments des différentes sondes, qui permettent de reconstituer une carte spatiale du signal émis. Il s'agit en réalité d'un moyennage sur plusieurs mesures consécutives.

Au préalable, nous avons étalonné l'ensemble beamsampler et puissance-mètre, donc nous pouvons remonter à la fluence moyenne reçue par l'échantillon au cours de la mesure. Ceci est utile lorsque le laser n'est pas stable pour les longueurs d'ondes et puissances considérées (par exemple après passage à travers un cristal doubleur de secondes harmoniques ou à la limite d'émission de la cavité), ce qui n'était toutefois pas le cas dans notre expérience.

### 4.4 Mesures réalisées, particularités et résultats

Nous avons réalisé deux types de mesure : une première série avec des encres bleues et noires pour me familiariser avec le montage et mettre en évidence une différence de comportement importante entre les deux encres employées, puis une seconde série avec des nanoboules d'or avec et sans enrobage de silice, de même rayon.

#### 4.4.1 Encres bleue et noire

La définition de l' $OD$  se trouve en annexe, partie 10.3.

Nous avons utilisé 5 capillaires remplis dans l'ordre d'encre bleue ( $OD = 0.8$ ), noire ( $OD = 0.6$ ), d'eau, d'encre bleue ( $OD = 0.8$ ) et d'encre noire ( $OD = 0.6$ ). L' $OD$  est une grandeur exprimant la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon, celle-ci étant par la suite réémise dans le signal acoustique. Le résultat des mesures est que l'encre bleue se comporte toujours de façon linéaire (l'amplitude du signal émis est proportionnelle à la fluence). Au contraire, l'encre noire émet un peu moins que l'encre bleue aux faibles fluences (ce qui correspond au régime linéaire : son  $OD$  est plus faible, donc elle devrait émettre moins si les particules étaient de même nature) mais beaucoup plus aux fortes fluences (ce qui correspond à un comportement non linéaire).

#### 4.4.2 Nanobilles d'or avec et sans silice

Dans un second temps, nous avons utilisé 4 capillaires remplis respectivement de nanobilles d'or avec enrobage, de nanobilles d'or sans enrobage, d'eau et d'encre bleue (afin de comparer le comportement des nanoparticules d'or avec un comportement linéaire de référence) puis nous avons échangé les positions des deux échantillons de nanoparticules d'or afin de s'affranchir des différences de gain entre capillaires. Dans la suite de cette partie, lorsque nous parlerons de "rapport d'une grandeur", nous entendrons "rapport de la valeur de cette grandeur pour l'échantillon de billes d'or nues divisée par la valeur de cette grandeur pour l'échantillon de billes d'or enrobées de silice". Nous avons mesuré les  $OD$  au spectrophotomètre au préalable.

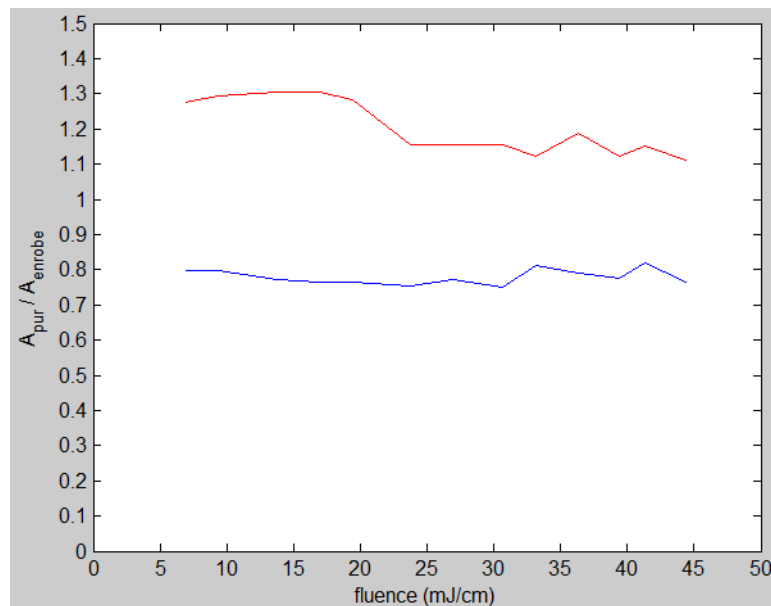


FIGURE 18 – Tracé du rapport entre le signal émis par les nanobilles d'or sans silice ( $OD = 0.73$ ) et les nanobilles d'or avec silice ( $OD = 0.88$ ), sachant que les capillaires ont été échangés entre les deux courbes.

Pour obtenir ces courbes, nous avons reconstitué l'enveloppe du signal puis la carte spatiale d'émission : pour chaque point de l'espace, on intègre la valeur de l'enveloppe calculée au préalable sur tous les points de l'enregistrement temporel qui correspondent à ce point (c'est l'algorithme de beamforming décrit en annexe). Sur cette carte apparaissent des spots correspondant aux capillaires. Nous intégrons sur ces spots pour obtenir les valeurs utilisées dans cette figure.

On observe un rapport d'émission proche de 0.8 dans le premier cas et 1.15 dans le second cas aux fortes fluences (1.3 aux faibles fluences), ce qui doit correspondre à un rapport réel d'émission entre 0.9 et 1 (réaliser une moyenne géométrique permet de s'affranchir du gain associé aux capillaires). Le rapport d' $OD$  est proche de 0.8. Nous montrons au 10.3 que l'énergie absorbée et donc l'intensité du signal mesuré est censé être proportionnel à l' $OD$ . Cela correspond donc à un rapport d'émission à même  $OD$  entre 1.1 et 1.2, ce qui va à l'encontre du résultat théorique qui prédit que dans tous les régimes les boules enrobées de silice émettent plus de 4 fois moins que celles sans silice.

Les causes d'une telle erreur pourraient être :

- une erreur dans l'implémentation du modèle ;
- une hypothèse abusive dans le calcul acoustique (la silice n'émet pas) ;
- le fait que l'on n'observe pas la même chose que dans les simulations (le signal réel est filtré à une fréquence avoisinant le MHz par les sondes et la distribution spatiale des émetteurs) ;
- l'enrobage de silice pourrait ne pas avoir les propriétés supposées, car il est mal caractérisé.

Il faut toutefois préciser que ceci est une mesure isolée, non reproduite, qui nécessite d'être confirmée et ne représente qu'un résultat indicatif. Il est encourageant de constater que ces mesures semblent réussir à s'affranchir du bruit expérimental, à en juger par la stabilité des courbes autour d'une valeur fixe.

## 5 Conclusion

Nous avons dans un premier temps étudié les équations d'un modèle du système, et étudié des approximations du comportement correspondant dans certaines limites : temps courts près de l'interface, limite des faibles résistances interfaciales. Nous avons ensuite simulé le comportement de nanoboules d'or avec et sans enrobage de silice, ce qui a montré une forte différence de comportement pour l'émission lors de l'ajout de l'enrobage, et enfin j'ai pu me familiariser avec le montage expérimental et réaliser quelques mesures.

En pratique, ce dispositif ne peut être appliqué tel quel dans l'imagerie biologique, à cause des longueurs d'onde utilisées. En effet, le vert (le pic d'absorption des boules d'or nanométriques est dans le vert) est très absorbé par la peau. Il est plus judicieux d'utiliser des nanoparticules dont un pic d'absorption se situe dans le rouge ou l'infrarouge, qui sont deux longueurs d'onde beaucoup moins perturbées par la traversée de tissus biologiques.

Il est possible d'utiliser des nanobatonnets d'or, qui présentent un pic dans l'infrarouge. Toutefois, ces structures sont beaucoup plus sensibles que les billes d'or à un échauffement excessif, et peuvent être détruites par un éclairage trop intense [9]. Pour contrer ce phénomène, il est possible d'utiliser un enrobage, par exemple en silice. Un tel enrobage semble toutefois atténuer la réponse photoacoustique.

Une autre nanostructure présentant un pic d'absorption mieux placé est une nanobille de silice présentant un enrobage d'or.

Ce stage m'a permis d'entrevoir la diversité de la recherche. Il est nécessaire de concilier des études théoriques avec des approches numériques et expérimentales qui ne se recourent pas toujours et s'enrichissent mutuellement. Le phénomène d'émission photoacoustique par des nanoparticules est un champ de recherche encore récent, dans lequel le contrôle du bruit et l'optimisation du signal joueront probablement un rôle important.

## Deuxième partie

# ANNEXES

Cette partie recense les preuves des résultats théoriques exposés dans les pages précédentes, ainsi que des descriptions détaillées des algorithmes et protocoles expérimentaux réalisés.

## 6 Introduction au problème physique

### 6.1 Réduction du problème et adimensionnement

#### Résultat 14

$$\frac{R}{3} \rho_{Au} c_{P,Au} \partial_t T_{Au}(t) = \kappa_e \partial_r T_e(R, t) \quad (61)$$

**Démonstration :** . En prenant en compte l'équation (9), en intégrant sur la boule, il vient

$$\iiint_{Boule} \partial_t T_{Au}(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = \iiint_{Boule} D_{Au} \Delta T_{Au}(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} \quad (62)$$

$$= \iiint_{Boule} D_{Au} \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} T_{Au}(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} \quad (63)$$

$$= \oint D_{Au} \overrightarrow{\operatorname{grad}} T_{Au} d\vec{S}_{\text{sortant}} \quad (64)$$

$$= 4\pi R^2 D_{Au} \partial_r T_{Au}(R, t) \quad (65)$$

On a utilisé le théorème de Green-Ostrogradski ainsi que la symétrie sphérique de la répartition de température. On peut intervertir la dérivée temporelle et l'intégrale spatiale. La formule obtenue signifie que la dérivée temporelle de l'énergie de la boule est égale à la puissance thermique traversant l'interface, et elle s'écrit lorsqu'on néglige la dépendance de la température de la boule d'or avec le  $r$  :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{Au} c_{P,Au} \partial_t T_{Au}(t) = 4\pi R^2 \kappa_e \partial_r T_e(R, t) \quad (66)$$

D'où le résultat. ■

## 7 Approche mathématique

### 7.1 Résolution dans le cas ponctuel

#### 7.1.1 Réponse à un dirac

Obtention par la transformée de Fourier

#### Résultat 15

La température solution en prenant comme excitation un dirac en temps s'écrit :

$$T(r, t) = \frac{e^{-\frac{r^2}{4D_e t}}}{8(\pi D_e t)^{\frac{3}{2}}} \quad (67)$$

**Démonstration :** On utilise la transformée de Fourier en espace de la température dans l'eau, définie par :

$$\mathcal{F}f(\vec{\xi}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\vec{\xi} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (68)$$

On utilise alors les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} \mathcal{F}\partial_t T = \partial_t \mathcal{F}T \\ \mathcal{F}\Delta T = -\xi^2 \mathcal{F}T \end{cases} \quad (69)$$

Il vient donc

$$-D_e \xi^2 \mathcal{F}T(\vec{\xi}, t) = \partial_t \mathcal{F}T(\vec{\xi}, t) \quad (70)$$

Or les conditions initiales (dirac en espace) imposent

$$\mathcal{F}T(\vec{\xi}, 0) = 1 \quad (71)$$

D'où

$$\mathcal{F}T(\vec{\xi}, t) = e^{-\xi^2 D_e t} \quad (72)$$

Et on reconnaît la transformée de Fourier d'une gaussienne : la transformée de Fourier de

$$g : x \mapsto \frac{e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (73)$$

est

$$\mathcal{F}g(\xi) = e^{-\frac{\xi^2 \sigma^2}{2}} \quad (74)$$

On peut alors conclure. ■

## 7.2 Transformation de Laplace

### Résultat 16

La transformée de Laplace de la température solution à une excitation dirac en temps et uniforme sur la boule d'or s'écrit :

$$\tilde{T}_e(\rho, s) = \frac{T_0 e^{(1-\rho)\sqrt{s}}}{\rho [\chi(1+\sqrt{s}) + s + \lambda_K s(1+\sqrt{s})]} \quad (75)$$

En c'est l'unique solution dans la classe des fonctions bornées.

**Démonstration :** Rappelons la définition et quelques propriétés de cette transformation :

Soit  $f$  une fonction réelle à support positif, on définit la transformée de Laplace  $\tilde{f}$  par :

$$\tilde{f} : s \mapsto \int_0^{+\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (76)$$

La transformation  $f \mapsto \tilde{f}$  est linéaire. Lorsque  $f$  est une fonction de l'espace et du temps :

$$\begin{cases} \widetilde{\partial_t f}(\rho, s) = s\tilde{f}(\rho, s) - f(\rho, 0) \\ \widetilde{\partial_\rho^2(\rho f)}(\rho, s) = (\partial_\rho^2 \rho \tilde{f})(\rho, 0) \end{cases} \quad (77)$$

Nous prendrons pour  $p(\rho, \hat{t})$  un dirac en temps uniforme dans la boule d'or (boule caractérisée par  $\rho < 1$ ). Avant l'impulsion, la température est uniforme dans tout l'espace. Cela revient à poser comme conditions initiales :

$$\begin{cases} \forall \rho > 1 \quad T_e(\rho, 0) = 0 \\ T_{Au}(0) = T_0 \end{cases} \quad (78)$$

Où  $T_0$  est telle que l'énergie de la boule à l'instant  $\hat{t} = 0^+$  soit égale à l'énergie de l'excitation, ce qui s'écrit :

$$\int_{\mathbb{R}^3} (\rho c_P T)(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (79)$$

$$\text{i.e. } T_0 = \frac{3}{4\pi \rho_{Au} c_P, Au} \quad (80)$$

Les équations (17) et (18) se transforment alors en :

$$\begin{cases} \partial_\rho^2(\rho \tilde{T}_e)(\rho, s) = s\rho \tilde{T}_e(\rho, s) - \rho T_e(\rho, 0) \\ \frac{1}{\chi} [s\tilde{T}_{Au}(s) - T_{Au}(0)] = \partial_\rho \tilde{T}_e(1, s) = \frac{1}{\lambda_K} (\tilde{T}_e(1, s) - \tilde{T}_{Au}(s)) \end{cases} \quad (81)$$

Donc en utilisant les conditions (78), il vient :

$$\begin{cases} \partial_\rho^2(\rho \tilde{T}_e)(\rho, s) = s\rho \tilde{T}_e(\rho, s) \\ \frac{1}{\chi} [s\tilde{T}_{Au}(s) - T_0] = \partial_\rho \tilde{T}_e(1, s) = \frac{1}{\lambda_K} (\tilde{T}_e(1, s) - \tilde{T}_{Au}(s)) \end{cases} \quad (83)$$

$$\frac{1}{\chi} [s\tilde{T}_{Au}(s) - T_0] = \partial_\rho \tilde{T}_e(1, s) = \frac{1}{\lambda_K} (\tilde{T}_e(1, s) - \tilde{T}_{Au}(s)) \quad (84)$$

L'équation (83) admet pour solution les fonctions de la forme

$$(\rho, s) \mapsto \frac{1}{\rho} \left[ A(s) e^{\rho\sqrt{s}} + B(s) e^{-\rho\sqrt{s}} \right] \quad (85)$$

Cherchons à déterminer les fonctions inconnues  $A(s)$  et  $B(s)$ . Pour cela, on part de l'hypothèse que la température reste bornée :

$$\exists M \quad \forall \rho, \hat{t} \quad |T_e(\rho, \hat{t})| \leq M \quad (86)$$

Ce qui correspond au fait que la température tend à s'équilibrer par diffusion : la fonction  $\rho \mapsto T_e(\rho, \hat{t})$  est décroissante de limite nulle en  $\rho = +\infty$  et positive en  $\rho = 0$  à chaque  $\hat{t}$ , de valeur inférieure à la température de la boule à l'instant considéré, elle-même inférieure à la température initiale de la boule. Cette dernière grandeur nous donne donc le majorant souhaité.

La conséquence de cette hypothèse sur la transformée de Laplace est que

$$\forall s > 0, \quad \left| \tilde{T}_e(\rho, s) \right| = \left| \int_0^{+\infty} e^{-st} T_e(\rho, \hat{t}) dt \right| \quad (87)$$

$$\leq \frac{1}{s} M \quad (88)$$

Cela impose :

$$\forall s > 0, \quad A(s) = 0 \quad (89)$$

D'où

$$\forall s \in \mathbb{R}_+^*, \quad \tilde{T}_e(\rho, s) = B(s) \frac{e^{-\rho\sqrt{s}}}{\rho} \quad (90)$$

Reprenons à présent l'équation (84) pour déterminer  $\tilde{T}_{Au}(\rho, s)$  :

$$s\tilde{T}_{Au}(s) - T_0 = \frac{\chi}{\lambda_K} \left( \tilde{T}_e(1, s) - \tilde{T}_{Au}(s) \right) \quad (91)$$

$$\Rightarrow \tilde{T}_{Au}(s) \left( s + \frac{\chi}{\lambda_K} \right) = \frac{\chi}{\lambda_K} \tilde{T}_e(1, s) + T_0 \quad (92)$$

$$\Rightarrow \tilde{T}_{Au}(s) = \frac{\frac{\chi}{\lambda_K} B(s) e^{-\sqrt{s}} + T_0}{s + \frac{\chi}{\lambda_K}} \quad (93)$$

Puis en dérivant (90)

$$\partial_\rho \tilde{T}_e(\rho, s) = B(s) e^{-\rho\sqrt{s}} \left[ -\frac{1}{\rho^2} - \frac{\sqrt{s}}{\rho} \right] \quad (94)$$

La seconde égalité de l'équation (84) donne :

$$\partial_\rho \tilde{T}_e(1, s) = \frac{1}{\lambda_K} (\tilde{T}_e(1, s) - \tilde{T}_{Au}(s)) \quad (95)$$

$$\Rightarrow -B(s) e^{-\sqrt{s}} [1 + \sqrt{s}] = \frac{1}{\lambda_K} \left[ B(s) e^{-\sqrt{s}} - \frac{T_0}{s + \frac{\chi}{\lambda_K}} - B(s) e^{-\sqrt{s}} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_K}{\chi} s} \right] \quad (96)$$

$$\Rightarrow B(s) e^{-\sqrt{s}} \left[ \lambda_K (1 + \sqrt{s}) + 1 - \frac{1}{1 + \frac{\lambda_K}{\chi} s} \right] = \frac{T_0}{s + \frac{\chi}{\lambda_K}} \quad (97)$$

$$\Rightarrow B(s) e^{-\sqrt{s}} \left[ \lambda_K (1 + \sqrt{s}) \left( 1 + \frac{\lambda_K}{\chi} s \right) + \left( 1 + \frac{\lambda_K}{\chi} s \right) - 1 \right] = \frac{\lambda_K}{\chi} T_0 \quad (98)$$

$$\Rightarrow B(s) = \frac{T_0 e^{-\sqrt{s}}}{\chi (1 + \sqrt{s}) + s + \lambda_K s (1 + \sqrt{s})} \quad (99)$$



On a donc :

$$\tilde{T}_e(\rho, s) = \frac{T_0 e^{(1-\rho)\sqrt{s}}}{\rho [\chi(1+\sqrt{s}) + s + \lambda_K s(1+\sqrt{s})]} \quad (100) \quad \blacksquare$$

### 7.2.1 Équivalent de la température à l'interface aux temps courts

#### Résultat 17

$$T_e(1, \hat{t}) \underset{\hat{t} \rightarrow 0}{\sim} \frac{2T_0}{\lambda_K \sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \quad \partial_\rho T_e(1, \hat{t}) \underset{\hat{t} \rightarrow 0}{\sim} -\frac{T_0}{\lambda_K} \quad (101)$$

**Démonstration :** Appliquons le théorème taubérien à la transformée de Laplace de la température sur l'interface (c'est-à-dire en  $\rho = 1$ ). On a alors en reprenant l'expression (29) :

$$\tilde{T}_e(1, s) = \frac{T_0}{\chi(1+\sqrt{s}) + s + \lambda_K s(1+\sqrt{s})} \quad (102)$$

$$\underset{s \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{T_0}{\lambda_K} s^{-\frac{3}{2}} \quad (103)$$

D'où

$$T_e(1, \hat{t}) \underset{\hat{t} \rightarrow 0}{\sim} \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{1}{\Gamma(\frac{3}{2})} \hat{t}^{\frac{3}{2}-1} \quad (104)$$

$$= \frac{2T_0}{\lambda_K \sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \quad (105)$$

De plus, en dérivant (29), il vient :

$$\partial_\rho \tilde{T}_e(\rho, s) = -\frac{T_0 e^{(1-\rho)\sqrt{s}}}{\rho [\chi(1+\sqrt{s}) + s + \lambda_K s(1+\sqrt{s})]} \left[ \frac{1}{\rho} + \sqrt{s} \right] \quad (106)$$

D'où :

$$\partial_\rho \tilde{T}_e(1, s) = -\frac{T_0}{\chi(1+\sqrt{s}) + s + \lambda_K s(1+\sqrt{s})} [1 + \sqrt{s}] \quad (107)$$

$$\underset{s \rightarrow +\infty}{\sim} -\frac{T_0}{\lambda_K} s^{-1} \quad (108)$$

D'où par le théorème (33) :

$$\partial_\rho T_e(1, \hat{t}) \underset{\hat{t} \rightarrow 0}{\sim} -\frac{T_0}{\lambda_K} \frac{1}{\Gamma(1)} \hat{t}^{1-1} \quad (109)$$

$$= -\frac{T_0}{\lambda_K} \quad (110) \quad \blacksquare$$

## 7.2.2 Approximation de la température au voisinage de l'interface aux temps courts

### Résultat 18

Nous pouvons alors reprendre l'équation (17) avec les conditions aux limites fixées comme étant données par (34). Cela nous donnera une approximation de la température aux temps courts (condition (36)).

$$T_e(\rho, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\hat{t}}}{\rho} \varphi\left(\frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}}\right) \quad (111)$$

Où  $\varphi$  est solution du système :

$$\begin{cases} 2\varphi''(Y) + Y\varphi'(Y) - \varphi(Y) = 0 \\ \varphi(0) = 1 \\ \varphi'(0) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{cases} \quad (112)$$

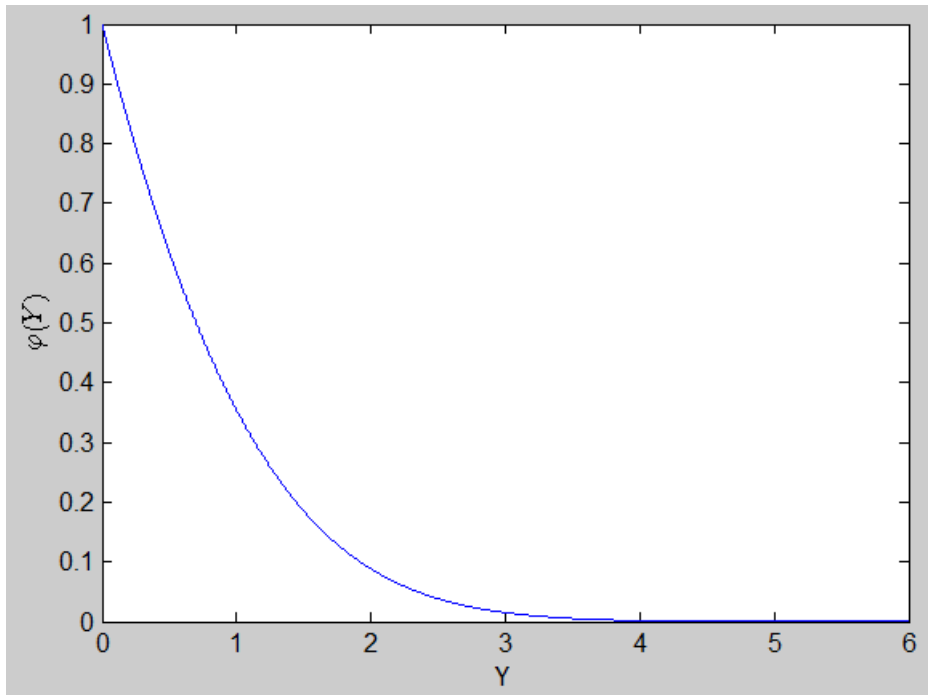


FIGURE 19 – Tracé de la fonction  $\varphi$

**Démonstration :** Les équations (17) et (18) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \partial_\rho^2(\rho T_e)(\rho, \hat{t}) = \partial_{\hat{t}}(\rho T_e)(\rho, \hat{t}) \end{cases} \quad (113)$$

$$\begin{cases} \partial_\rho T_e(1, \hat{t}) = -\frac{T_0}{\lambda_K} \end{cases} \quad (114)$$

$$\begin{cases} T_e(1, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \end{cases} \quad (115)$$

L'étude du cas où la boule est ponctuelle suggère d'utiliser une forme d'échelle de para-

mètre  $\frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}}$ . Cherchons à ramener le problème à la fonction

$$\phi_e(\rho, \hat{t}) = \rho T_e(\rho, \hat{t}) \quad (116)$$

On veut alors trouver des fonctions  $\psi$  et  $\varphi$  telles que  $\phi_e(\rho, \hat{t}) = \psi(\hat{t}) \cdot \varphi\left(\frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}}\right)$ . Réex-primons les conditions aux bords avec la fonction  $\phi_e$ . On sait que

$$\partial_\rho \phi_e(\rho, \hat{t}) = T_e(\rho, \hat{t}) + \rho \partial_\rho T_e(\rho, \hat{t}) \quad (117)$$

Évalué en  $\rho = 1$ , ce terme donne

$$\partial_\rho \phi_e(\rho, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} - 1 \right] \quad (118)$$

Et la constante est prépondérante dès que

$$\hat{t} \ll \frac{\pi}{4} \quad (119)$$

Nous obtenons donc une seconde condition de validité de cette approche, avec (36). Dans ce cadre, les conditions aux bords s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_\rho \phi_e(1, \hat{t}) = -\frac{T_0}{\lambda_K} \\ \phi_e(1, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \end{array} \right. \quad (120)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_\rho \phi_e(1, \hat{t}) = -\frac{T_0}{\lambda_K} \\ \phi_e(1, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \end{array} \right. \quad (121)$$

La condition (121) (qui correspond à des conditions pour le paramètre  $\frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}} = 0$ ) impose alors la forme d'échelle suivante, en fixant  $\varphi(0) = 1$  :

$$\phi_e(\rho, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\hat{t}} \cdot \varphi\left(\frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}}\right) \quad (122)$$

Notons  $Y = \frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}}$ . On en déduit l'expression des dérivées de  $\phi_e$ , en notant  $A = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_\rho \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi'(Y) \\ \partial_\rho^2 \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi''(Y) \frac{1}{\sqrt{\hat{t}}} \\ \partial_\rho^3 \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi'''(Y) \frac{1}{2\sqrt{\hat{t}}} - A \varphi'(Y) \frac{Y}{2\sqrt{\hat{t}}} \end{array} \right. \quad (123)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_\rho \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi'(Y) \\ \partial_\rho^2 \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi''(Y) \frac{1}{\sqrt{\hat{t}}} \end{array} \right. \quad (124)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_\rho \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi'(Y) \\ \partial_\rho^2 \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi''(Y) \frac{1}{\sqrt{\hat{t}}} \\ \partial_\rho^3 \phi_e(\rho, \hat{t}) = A \varphi'''(Y) \frac{1}{2\sqrt{\hat{t}}} - A \varphi'(Y) \frac{Y}{2\sqrt{\hat{t}}} \end{array} \right. \quad (125)$$

D'où  $\varphi$  vérifie le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\varphi''(Y) + Y\varphi'(Y) - \varphi(Y) = 0 \\ \varphi(0) = 1 \\ \varphi'(0) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{array} \right. \quad (126)$$

Nous obtenons ainsi une approximation de la température aux temps courts sous la forme

$$T_e(\rho, \hat{t}) = \frac{T_0}{\lambda_K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\hat{t}}}{\rho} \varphi\left(\frac{\rho-1}{\sqrt{\hat{t}}}\right) \quad (127) \blacksquare$$

## 7.3 Etude de la limite $\lambda_K \rightarrow 0$

### 7.3.1 Changement d'échelle et conditions de validité

#### Conditions de validité des approximations

#### Résultat 19

Le système simplifié est valide dès que les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\lambda_K \ll 1 \quad \tau \ll \frac{1}{\chi \lambda_K} \quad (128)$$

**Démonstration :** Pour évaluer l'ordre de grandeur des termes à simplifier, nous nous fondons sur les équivalents obtenus précédemment, notamment (34) pour la dérivée. En effet,  $\lambda_K \partial_\rho T_e(1, \hat{t}) = \partial_x T_e(0, \tau) \underset{\tau \rightarrow 0}{\sim} T_0$  va tendre vers 0 aux temps longs, et il n'est pas très contraignant de supposer que cette variation s'effectue de manière monotone, ce qui signifie notamment que  $\partial_x T_e(0, \tau)$  est bornée en valeur absolue par  $T_0$ . Alors pendant une durée  $\tau_0$ , la température de la boule d'or varie de

$$\left| \int_0^{\tau_0} \partial_\tau T_{Au}(\tau) d\tau \right| = \left| \int_0^{\tau_0} \lambda_K \chi \partial_x T_e(0, \tau) d\tau \right| \quad (129)$$

$$\leq \tau_0 \lambda_K \chi T_0 \quad (130)$$

On a utilisé l'équation (43) dans la première égalité. On veut que cette variation soit faible devant la température initiale  $T_0$ . Cela impose donc une première condition de validité :

$$\tau_0 \ll \frac{1}{\chi \lambda_K} \quad (131)$$

On note que cette condition est moins contraignante que la (36) obtenue précédemment pour les  $\lambda_K$  faibles.

Cherchons à présent la condition pour laquelle on peut négliger  $2 \frac{\lambda_K}{1 + \lambda_K x} \partial_x T_e(x, \tau)$ . Pour cela, nous partirons du principe que la température est donnée par (37). Alors on calcule (toujours en posant  $Y = \frac{x}{\sqrt{\tau}}$ ) :

$$T_e(x, \tau) = T_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\tau}}{1 + \lambda_K x} \varphi(Y) \quad (132)$$

$$\partial_x T_e(x, \tau) = T_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1 + \lambda_K x} \left[ \varphi'(Y) - \lambda_K \frac{\sqrt{\tau}}{1 + \lambda_K x} \varphi(Y) \right] \quad (133)$$

$$\partial_x^2 T_e(x, \tau) = T_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1 + \lambda_K x} \left[ \frac{1}{\sqrt{\tau}} \varphi''(Y) - \frac{2\lambda_K}{1 + \lambda_K x} \varphi'(Y) - \frac{2\lambda_K^2 \sqrt{\tau}}{(1 + \lambda_K x)^2} \varphi'(Y) \right] \quad (134)$$

On veut comparer  $\frac{2\lambda_K}{1 + \lambda_K x} \partial_x T_e(x, \tau)$  et  $\partial_x^2 T_e(x, \tau)$ . On remarque qu'en fait

$$\frac{2\lambda_K}{1 + \lambda_K x} \partial_x T_e(x, \tau) = \partial_x^2 T_e(x, \tau) + T_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1 + \lambda_K x} \frac{1}{\sqrt{\tau}} \varphi''(Y) \quad (135)$$

D'où la condition est vérifiée dès que

$$\varphi''(Y) \gg \frac{2\lambda_K \sqrt{\tau}}{1 + \lambda_K x} \left[ \varphi'(Y) - \frac{\lambda_K \sqrt{\tau}}{1 + \lambda_K x} \varphi(Y) \right] \quad (136)$$

On peut alors utiliser la condition sur  $\tau$  obtenue précédemment : il faut

$$\varphi''(Y) \gg \frac{2\sqrt{\lambda_K}}{\sqrt{\chi}(1 + \lambda_K x)} \left[ \varphi'(Y) - \frac{\lambda_K \sqrt{\tau}}{1 + \lambda_K x} \varphi(Y) \right] \quad (137)$$

Pout  $Y \rightarrow 0$ , cette condition s'écrit  $\lambda_K \ll 1$ . En effet, les dérivées de  $\varphi$  sont alors de l'ordre de l'unité, et  $\lambda_K \sqrt{\tau} \ll \sqrt{\frac{\lambda_K}{\chi}} \ll 1$  donc le terme en  $\varphi(Y)$  est également inférieur à l'unité. ■

### 7.3.2 Résolution par la transformée de Laplace

#### Résultat 20

Le système (45) admet une solution de transformée de Laplace

$$\tilde{T}_e(x, s) = \frac{T_0 e^{-x\sqrt{s}}}{s(1 + \sqrt{s})} \quad (138)$$

Ce qui correspond à une solution exacte sous la forme :

$$T_e(x, \tau) = T_0 \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\tau}} \right) - e^x e^\tau \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\tau} + \frac{x}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] \quad (139)$$

**Démonstration :** Reprenons à présent le système (45) et écrivons sa transformée de Laplace :

$$\begin{cases} \partial_x^2 \tilde{T}_e(x, s) = s \tilde{T}_e(x, s) - \tilde{T}_e(x, 0) & (140) \\ \partial_x \tilde{T}_e(0, s) = \tilde{T}_e(0, s) - \frac{T_0}{s} & (141) \end{cases}$$

L'équation (140), simplifiée en utilisant la condition initiale (78), admet pour solutions les fonctions de la forme

$$\tilde{T}_e(x, s) = A(s) e^{x\sqrt{s}} + B(s) e^{-x\sqrt{s}} \quad (142)$$

Reprenons les hypothèses (86) (température bornée), alors on a également  $\forall s \neq 0, A(s) = 0$  et donc

$$\tilde{T}_e(x, s) = B(s) e^{-x\sqrt{s}} \quad (143)$$

Réinjectons cette formule dans (141) :

$$-B(s)\sqrt{s} = B(s) - \frac{T_0}{s} \quad (144)$$

$$\Rightarrow B(s) = \frac{T_0}{s(1 + \sqrt{s})} \quad (145)$$

D'où une expression de  $\tilde{T}_e$  :

$$\tilde{T}_e(x, s) = \frac{T_0 e^{-x\sqrt{s}}}{s(1 + \sqrt{s})} \quad (146)$$

La référence [10] (29.3.89) nous donne alors l'expression explicite de la solution. ■

### 7.3.3 Equivalents et limites

#### Temps réduits courts

##### Résultat 21

À  $X = \frac{x}{\sqrt{\tau}}$  constant,

$$T_e(x, \tau) \underset{\tau \rightarrow 0}{=} 2 \frac{T_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} \left[ -X \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(X) + e^{-X^2} \right] + o(\sqrt{\tau}) \quad (147)$$

**Démonstration :** Calculons tout d'abord le développement de l'expression (48) à l'ordre 1/2 en  $\tau$  pour  $\tau \rightarrow 0$  et  $X = \frac{x}{2\sqrt{\tau}}$  fixé :

$$T_e(x, \tau) = T_0 \left[ \operatorname{erfc}(X) - e^{2X\sqrt{\tau}} e^{\tau} \operatorname{erfc}(X + \sqrt{\tau}) \right] \quad (148)$$

$$\underset{\tau \rightarrow 0}{=} T_0 \left[ \operatorname{erfc}(X) - (1 + 2X\sqrt{\tau}) \left( \operatorname{erfc}(X) - \sqrt{\tau} \frac{2e^{-X^2}}{\sqrt{\pi}} \right) \right] \quad (149)$$

$$\underset{\tau \rightarrow 0}{=} T_0 \left[ \cancel{\operatorname{erfc}(X)} - \cancel{\operatorname{erfc}(X)} + \sqrt{\tau} \left( -2X \operatorname{erfc}(X) + \frac{2e^{-X^2}}{\sqrt{\pi}} \right) \right] \quad (150) \quad \blacksquare$$

##### Résultat 22

La fonction suivante est solution du système (38) :

$$\varphi(Y) = -\frac{Y}{2} \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}\left(\frac{Y}{2}\right) + e^{-\frac{Y^2}{4}} \quad (151)$$

**Démonstration :** On pose les dérivées :

$$\begin{cases} \varphi'(Y) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{Y}{2}\right) + \frac{Y}{2} e^{-\frac{Y^2}{4}} - \frac{Y}{2} e^{-\frac{Y^2}{4}} \\ \phantom{\varphi'(Y)} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{Y}{2}\right) \\ \varphi''(Y) = \frac{1}{2} e^{-\frac{Y^2}{4}} \end{cases} \quad (152)$$

Lorsqu'on les évalue en 0, on obtient les bonnes constantes. On vérifie également qu'on a bien  $2\varphi'' + Y\varphi' - \varphi = 0$ . ■

#### Temps réduits grands

##### Résultat 23

$$T_e(x, \tau) = T_0 \cdot \operatorname{erfc}(X) + \underset{\tau \rightarrow +\infty}{o} \left( \frac{1}{\sqrt{\tau}} \right) \quad (153)$$

Démonstration :

$$T_e(x, \tau) = T_0 \left[ \operatorname{erfc}(X) - e^{2X\sqrt{\tau}} e^\tau \operatorname{erfc}(X + \sqrt{\tau}) \right] \quad (154)$$

$$= T_0 \left[ \operatorname{erfc}(X) - e^{2X\sqrt{\tau}} e^\tau \frac{e^{-(X+\sqrt{\tau})^2}}{\sqrt{\pi}(X + \sqrt{\tau})} \right] + o_{\tau \rightarrow +\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\tau}} \right) \quad (155)$$

$$= T_0 \left[ \operatorname{erfc}(X) - \frac{e^{-X^2 - 2X\sqrt{\tau} - \tau}}{\sqrt{\pi}(X + \sqrt{\tau})} \right] + o_{\tau \rightarrow +\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\tau}} \right) \quad (156)$$

$$= T_0 \left[ \operatorname{erfc}(X) - \frac{e^{-X^2}}{\sqrt{\pi}\sqrt{\tau}} \right] + o_{\tau \rightarrow +\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\tau}} \right) \quad (157)$$

$$\xrightarrow{\tau \rightarrow +\infty} T_0 \cdot \operatorname{erfc}(X) \quad (158) \quad \blacksquare$$

## 8 Simulations numériques

### 8.1 Boule d'or avec résistance interfaciale

#### 8.1.1 Principe de l'algorithme de calcul thermique

On note  $DR$  le pas spatial réduit  $\frac{dr}{R}$ ,  $DT$  le pas temporel réduit  $\frac{dt}{\tau_e}$ . On rappelle les équations du système :

$$\begin{cases} \Delta T_e(\rho, \hat{t}) = \partial_{\hat{t}} T_e(\rho, \hat{t}) & \forall \rho > 1 \end{cases} \quad (159)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{\chi} \partial_{\hat{t}} T_{Au}(\hat{t}) = \partial_{\rho} T_e(1, \hat{t}) = \frac{1}{\lambda_K} (T_e(1, \hat{t}) - T_{Au}(\hat{t})) \end{cases} \quad (160)$$

Cela correspond aux relations suivantes, lorsque l'indice spatial dans l'eau varie entre 0 (l'interface) et  $N$ , la température au point d'indice  $N$  étant fixée à 0 :

#### Résultat 24

*Conditions initiales :*

$$\begin{cases} T_{Au}(0) = 1 \end{cases} \quad (161)$$

$$\begin{cases} \forall 1 \leq i \leq N, & T_e(i, 0) = 0 \end{cases} \quad (162)$$

$$\begin{cases} T_e(0, 0) = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_K}{DR}} \end{cases} \quad (163)$$

*Puis on applique dans l'ordre pour  $t \geq 0$  l'indice temporel :*

$$T_{Au}(t+1) = T_{Au}(t) + \chi \cdot DT \frac{T_e(1, t) - T_e(0, t)}{DR} \quad (164)$$

*pour le calcul de la température dans la boule d'or, puis*

$$T_e(0, t+1) = \frac{\lambda_K \cdot T_e(1, t) + DR \cdot T_{Au}(t+1)}{\lambda_K + DR} \quad (165)$$

*pour le calcul de la température à l'interface or/eau, et enfin pour  $i$  allant de 1 à  $N-1$ , on calcule successivement les tableaux  $k_1, k_2, k_3, k_4$  définis par*

$$\begin{cases} k_1 = DT \cdot K(T_e(t)) \end{cases} \quad (166)$$

$$\begin{cases} k_2 = DT \cdot K(T_e(t) + k_1/2) \end{cases} \quad (167)$$

$$\begin{cases} k_3 = DT \cdot K(T_e(t) + k_2/2) \end{cases} \quad (168)$$

$$\begin{cases} k_4 = DT \cdot K(T_e(t) + k_3) \end{cases} \quad (169)$$

$$\begin{cases} T_e(t+1) = T_e(t) + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \end{cases} \quad (170)$$

*où*

$$K(T)_i = \frac{2}{1+i \cdot DR} \frac{T_{i+1} - T_i}{DR} + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{DR^2} \quad (171)$$

*pour le calcul de la température dans l'eau. On a donc calculé successivement la température dans la boule d'or, puis à l'interface, puis dans l'eau en utilisant un algorithme de type Runge-Kutta d'ordre 4.*



Nous avons pris :

$$\left\{ \begin{array}{l} dr \leq \sqrt{D_e \cdot \tau_p} \end{array} \right. \quad (172)$$

$$dt = 0,99 \frac{dr}{\sqrt{3} \cdot c_{max}} \quad (173)$$

$$R_{max, sources} = 10 \cdot \sqrt{D_e \cdot \tau_p} + R \quad (174)$$

$$N = \left\lceil \frac{R_{max, sources}}{dr} \right\rceil \quad (175)$$

$$T_{simulation thermique} = \tau_e \cdot \frac{709}{3,67^2} - \left( \frac{R_{max, sources}}{R_{Au}} - 1 \right) \quad (176)$$

de telle sorte que le rayon de la boule d'or soit un multiple de  $dr$  supérieur à  $8dr$ .  $dt$  a été choisi pour respecter la condition CFL. La durée de la simulation thermique  $T_{simulation thermique}$  a été prise empiriquement pour prendre en compte la plus grande partie des sources de la simulation acoustique.  $\tau_p = 2ns$  est un temps caractéristique de l'excitation temporelle  $E$ , défini par

$$E(t) = A \frac{e^{-\frac{t^2}{\tau_p^2}}}{\sqrt{\pi\tau_p}} \quad (177)$$

Les pas  $dr$  et  $dt$  sont choisis à l'aide des critères de la simulation acoustique :

- Pas  $dr$  faible devant les tailles caractéristiques du système ;
- Condition Courant - Friedrichs - Lewy (CFL) :  $\frac{1}{\sqrt{3}c_{max}} \frac{dr}{dt} > 1$

On doit également ajouter un critère de stabilité de la simulation thermique :

$$\frac{DR^2}{DT} \gg 1 \quad (178)$$

Les tailles temporelle et spatiale de la simulation sont choisies empiriquement de manière à prendre en compte la plus grande partie des sources photoacoustiques sans trop alourdir les calculs.

Pour les simulations acoustique, nous prendrons les valeurs suivantes :

	silice	or	eau
$\rho$ (en $kg.m^{-3}$ )	2200	19300	1000
$c_P$ (en $J.K^{-1}.kg^{-1}$ )	740	129	4186
$D$ (en $m^2.s^{-1}$ )	$8,5.10^{-7}$	$1,28.10^{-4}$	$1,4.10^{-7}$
$c$ (en $m.s^{-1}$ )	6000	3240	1500

## 8.2 Boule d'or avec une enveloppe de silice

### 8.2.1 Principe de l'algorithme

Nous prendrons les équations réduites suivantes pour le calcul de la température, en définissant les mêmes grandeurs adimensionnées  $\hat{t} = \frac{t}{\tau_e}$  et  $\rho = \frac{r}{R}$  où  $R$  est le rayon de la boule d'or et  $\tau_e = \frac{R^2}{D_e}$ , et en posant, si  $R_{ext}$  est le rayon total de la bille d'or enrobée de silice,

$h_{Au}$  et  $h_{eau}$  les coefficients de transfert thermique respectivement des interfaces or/silice et silice/eau :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{R_{ext}}{R} \end{array} \right. \quad (179)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi' = 3 \frac{\rho_{silice} C_{P,silice}}{\rho_{Au} C_{P,Au}} \end{array} \right. \quad (180)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{K,Au} = \frac{\kappa_{silice}}{h_{Au} R} \end{array} \right. \quad (181)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{K,eau} = \frac{\kappa_{silice}}{h_{eau} R} \end{array} \right. \quad (182)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{D_e}{D_{silice}} \end{array} \right. \quad (183)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{\kappa_e}{\kappa_{silice}} \end{array} \right. \quad (184)$$

Alors on obtient les équations réduites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T_e(\rho, \hat{t}) = \partial_{\hat{t}} T_e(\rho, \hat{t}) \quad \forall \rho > A \end{array} \right. \quad (185)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T_{silice}(\rho, \hat{t}) = \gamma \partial_{\hat{t}} T_{silice}(\rho, \hat{t}) \quad \forall 1 < \rho < A \end{array} \right. \quad (186)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\gamma}{\chi'} \partial_{\hat{t}} T_{Au}(\hat{t}) = \partial_{\rho} T_{silice}(1, \hat{t}) = \frac{1}{\lambda_{K,Au}} (T_{silice}(1, \hat{t}) - T_{Au}(\hat{t})) \end{array} \right. \quad (187)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_{\rho} T_{silice}(A, \hat{t}) = \alpha \partial_{\rho} T_e(A, \hat{t}) = \frac{1}{\lambda_{K,eau}} (T_e(A, \hat{t}) - T_{silice}(A, \hat{t})) \end{array} \right. \quad (188)$$

On considère que l'indice spatial dans l'eau varie entre 0 (l'interface silice/eau) et  $N$ , la température au point d'indice  $N$  étant fixée à 0, et que l'indice spatial dans la silice varie entre 0 (l'interface or/silice) et  $M$  (l'interface silice/eau). Pour obtenir le tableau final (qui prend une valeur par point spatial et non deux par interface), on prendra la température du côté extérieur des interfaces.

## Résultat 25

Conditions initiales :

$$\begin{cases} T_{Au}(0) = 1 & (189) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \forall 1 \leq i \leq M, & T_{silice}(i, 0) = 0 & (190) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{silice}(0, 0) = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_{K,Au}}{DR}} & (191) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \forall 0 \leq i \leq N, & T_e(i, 0) = 0 & (192) \end{cases}$$

Puis on applique dans l'ordre pour  $t \geq 0$  l'indice temporel :

$$T_{Au}(t+1) = T_{Au}(t) + \frac{\chi'}{\gamma} \cdot DT \cdot \frac{T_e(1, t) - T_e(0, t)}{DR} \quad (193)$$

pour le calcul de la température dans la boule d'or, puis

$$T_{silice}(0, t+1) = \frac{\lambda_{K,Au} \cdot T_{silice}(1, t) + DR \cdot T_{Au}(t+1)}{\lambda_{K,Au} + DR} \quad (194)$$

pour le calcul de la température à l'interface or/silice, puis pour le calcul de la température dans la silice, pour  $i$  variant entre 1 et  $M-1$ , on calcule successivement les tableaux  $k_1, k_2, k_3, k_4$  définis par

$$\begin{cases} k_1 = DT \cdot K(T_{silice}(t)) & (195) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_2 = DT \cdot K(T_{silice}(t) + k_1/2) & (196) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_3 = DT \cdot K(T_{silice}(t) + k_2/2) & (197) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_4 = DT \cdot K(T_{silice}(t) + k_3) & (198) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{silice}(t+1) = T_{silice}(t) + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6\gamma} & (199) \end{cases}$$

où

$$K(T)_i = \frac{2}{1+i \cdot DR} \frac{T_{i+1} - T_i}{DR} + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{DR^2} \quad (200)$$

Ensuite, on calcule la température de chaque côté de l'interface silice/eau :

$$T_{silice}(M, t+1) = T_{silice}(M, t) + \frac{\frac{\lambda_{K,eau} + DR}{\alpha} \cdot T_{silice}(M-1, t+1) + DR \cdot T_{eau}(1, t)}{\frac{\lambda_{K,eau} + DR}{\alpha} + DR} \quad (201)$$

Pour l'interface interne et

$$T_{eau}(0, t+1) = T_{eau}(1, t) + \frac{T_{silice}(M-1, t+1) - T_{silice}(M, t+1)}{\alpha} \quad (202)$$

pour l'interface externe. Ces deux formules sont inspirées de celles présentées dans [2]. Enfin, pour le calcul de la température dans l'eau, pour l'indice  $i$  variant entre 1 et  $N-1$ , on calcule successivement les tableaux :

$$\begin{cases} k_1 = DT \cdot K(T_e(t)) & (203) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_2 = DT \cdot K(T_e(t) + k_1/2) & (204) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_3 = DT \cdot K(T_e(t) + k_2/2) & (205) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_4 = DT \cdot K(T_e(t) + k_3) & (206) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_e(t+1) = T_e(t) + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} & (207) \end{cases}$$

On a donc calculé successivement la température dans la boule d'or, puis à l'interface or/silice, puis dans la silice, puis à l'interface interne puis externe silice/eau, puis dans l'eau. Pour le calcul dans la silice et l'eau, nous avons utilisé un algorithme de type Runge-Kutta d'ordre 4.

La valeur de  $c_{max}$  a changé : c'est à présent dans la silice que l'onde acoustique se propage le plus vite. Cela modifie la condition CFL.

On a arrondi le rayon externe du système or et silice  $R_{silice}$  au multiple de  $dr$  supérieur. Nous avons de plus pris :

$$\left\{ \begin{array}{l} dr \leq \sqrt{D_e \cdot \tau_p} \end{array} \right. \quad (208)$$

$$dt = 0,99 \frac{dr}{\sqrt{3} \cdot c_{max}} \quad (209)$$

$$R_{max,sources} = 10 \cdot \sqrt{D_e \cdot \tau_p} + R_{silice} \quad (210)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \left\lceil \frac{R_{max,sources}}{dr} \right\rceil \end{array} \right. \quad (211)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M = \left\lceil \frac{R_{silice} - R_{Au}}{dr} \right\rceil \end{array} \right. \quad (212)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{simulation\ thermique} = \tau_e \cdot \frac{709}{3,67^2} - \left( \frac{R_{max,sources}}{R_{Au}} - 1 \right) \end{array} \right. \quad (213)$$

de telle sorte que le rayon de la boule d'or soit un multiple de  $dr$  supérieur à  $8dr$ .  $dt$  a été choisi pour respecter la condition CFL. La durée de la simulation thermique  $T_{simulation\ thermique}$  a été prise empiriquement pour prendre en compte la plus grande partie des sources de la simulation acoustique.  $\tau_p = 2ns$  est un temps caractéristique de l'excitation temporelle  $E$ , défini par

$$E(t) = A \frac{e^{-\frac{t^2}{\tau_p^2}}}{\sqrt{\pi\tau_p}} \quad (214)$$

## 9 Manipulations expérimentales

### 9.1 Dispositif expérimental

Les échantillons sont disposés dans une cuve remplie d'eau. Il sont fixés sur un support permettant d'observer jusqu'à 5 capillaires simultanément. Ceux-ci sont tendus horizontalement parallèlement les uns aux autres selon une diagonale afin qu'aucun capillaire ne fasse d'ombre aux autres ni ne bloquent le signal acoustique émis. Nous les remplissons à l'aide de seringues lorsqu'ils sont fixés sur le support. Nous pouvons donc les remplir plusieurs fois avec des échantillons différents, pour peu que l'on les rince à l'eau. Les capillaires utilisés étaient des tubes de polycarbonates, de diamètre interne  $288\mu\text{m}$  et externe  $360\mu\text{m}$ .

Une sonde constituée de 128 capteurs piézo-électrique de bande passante centrée autour de  $4\text{MHz}$  est placée sous les échantillons, son axe parallèle à celui du laser (donc perpendiculaire aux capillaires), en essayant de mettre la focale au milieu des capillaires. Au-dessus des échantillons, une sonde de bande passante centrée autour de  $12\text{MHz}$  est placée de la même façon. Son placement nécessite plus de précision que la précédente sonde car la zone où elle capture le signal de façon fiable est beaucoup plus réduite. Les deux sondes doivent avoir tous leurs capteurs immergés.

Il faut faire attention à l'absence de particules (microbulles, poussières...) dans l'eau, car celles-ci peuvent alors servir de sources parasites. Pour cela, nous faisons reposer la cuve après l'avoir remplie.

Du fait de la taille du faisceau, il était pour nous difficile de ne pas éclairer la sonde du dessus, proche des échantillons. Cela induit une émission photoacoustique parasite de la part de la sonde. Pour résoudre le problème, nous plaçons du Milar sous la sonde, avec du gel à ultrasons pour assurer la transmission acoustique, ce qui a grandement réduit l'émission parasite.

Ces sondes sont reliées à un échographe. Celui-ci génère un bruit systématique lors des captures, indépendamment du signal capté. Pour contrer ce phénomène, toutes les mesures photoacoustiques sont précédées de l'enregistrement d'un signal de référence, si possible avec le laser allumé à une puissance moyenne pour reproduire les perturbations électromagnétiques, mais sans que l'échantillon soit éclairé. Prendre en compte ces perturbations améliore considérablement l'allure du signal.

Les signaux obtenus sont alors envoyés à un programme MatLab qui enregistre le signal temporel pour chaque capteur de la sonde. L'échographe et le laser sont synchronisés par l'ordinateur. A partir de cet enregistrement, nous calculons l'enveloppe du signal et enfin nous appliquons un algorithme de beamforming pour reconstituer la distribution initiales des sources. Une intégration du résultat sur le spot correspondant aux sources fournit alors une estimation de la puissance acoustique émise.

La source laser est un laser Nd :YAG impulsionnel (Q-switched) de durée 5ns de puissance réglable émettant à 532nm.

Le faisceau émis par le laser passe par une lentille divergente puis est redirigé par des miroirs. Il passe ensuite par une lentille convergente placée de sorte à faire converger le faisceau sur l'échantillon. Avant d'atteindre les capillaires, le faisceau passe par un beam-sampler Thorlab avec un coating diélectrique antireflet 350-700nm qui fournit entre 1 et 10% de réflexion en fonction de la polarisation incidente et par un diffuseur. Une mesure de puissance du signal échantillonné permet alors d'en déduire la fluence reçue par les capillaires (le protocole d'étalonnage est présenté ci-dessous). Le réseau de microlentilles génère un faisceau rectangulaire de fluence constante, à partir d'un faisceau de distribution spatiale

gaussienne, de fluence non constante sur son étendue.

L'avantage de faire passer le faisceau par ces deux lentilles (divergente puis convergente) est de diminuer la puissance reçue par unité de surface du réseau de microlentilles, qui pourrait fondre si la fluence reçue est trop importante, et de s'assurer que l'échantillon soit éclairé avec la plus grande fluence possible en le plaçant dans le plan focal du système des deux lentilles.

## 9.2 Précautions à respecter

Ce dispositif utilise des lasers de très forte puissance. Il faut donc respecter les précautions usuelles : contrôler le faisceau, utiliser la puissance minimale requise, avertir les personnes présentes et porter des lunettes de protection adaptées aux longueurs étudiées.

De plus, il faut faire attention au matériel employé :

- Certains puissance-mètres ne supporteront pas de recevoir le faisceau directement à la puissance maximale. Ceci est valable lors de l'étalonnage des fluences : il est alors nécessaire de placer une sonde à la place de l'échantillon et une à la sortie du beamsampler. Celle à la place de l'échantillon doit être suffisamment résistante. Nous avons utilisé une console de lecture NovaII avec deux têtes de lecture possible 3A-PV1 et 30A-PV1. (L'une est calibrée pour des mesures jusqu'à 3W, l'autre 30W)
- Les réseaux de microlentilles sont sensibles et coûteux. Pour éviter de les détruire, il faut contrôler la puissance du faisceau ou l'élargir spatialement pour diminuer la puissance absorbée par unité de surface.
- Les échantillons peuvent mal supporter de fortes fluences. Il faut faire attention si l'on souhaite employer des nanobatonnets d'or au lieu de nanobilles : les nanobatonnets d'or sans enveloppes peuvent être endommagés aux gammes de fluences étudiées ici, ce qui a pour effet de décaler leur pic d'extinction vers les hautes fréquences (du rouge au vert). (cf. [9])
- Les encres employées peuvent créer des dépôts sur les parois des capillaires, ce qui crée un signal parasite et fausse les mesures ultérieures. C'est le cas de l'encre de Chine (Carbone en suspension). Il faut donc rincer les capillaires après chaque expérience.

De plus, le dispositif doit être réglé à chaud pour assurer la fiabilité des mesures, ce qui nécessite de faire fonctionner la lampe flash puis de laisser le laser émettre pendant un certain temps afin d'assurer le chauffage des optiques. Enfin, il est préférable d'homogénéiser les solutions avant de les injecter dans les capillaires afin de connaître leur *OD* (*Optical Density*, grandeur définie dans la section protocole de mesure).

## 9.3 Protocole de mesure

Il est nécessaire de pouvoir connaître la fluence reçue par l'échantillon. Pour cela, on réalise le dispositif comme pour prendre une mesure mais on remplace les échantillons par un puissance-mètre dont la surface est placée à l'emplacement des capillaires. On connaît la surface de la sonde éclairée, ainsi que les résultats affichés par les deux sondes, donc la fluence reçue par la sonde remplaçant les capillaires en fonction de la puissance reçue par le puissance-mètre de référence. On réalise alors des mesures pour les différentes puissances du laser utilisées, ce qui nous permettra d'identifier la fluence reçue par les capillaires.

Le lancement d'une mesure est initié par l'ordinateur et se compose de 3 phases :

- Préchauffage du laser : la lampe flash est allumée mais pas le dispositif d'ouverture de la cavité ;

- Mesure de la puissance : le puissance-mètre a un comportement passe-bas. La mesure ne prend une valeur stable qu'au bout de plusieurs secondes. On commence donc à éclairer l'échantillon sans prendre de mesures ;
- Mesure du signal acoustique : le signal émis à la suite de l'illumination des capillaires est moyenné sur plusieurs pulses (entre 5 et 100) pour réduire le bruit.

On obtient alors un enregistrement temporel de la pression pour chaque capteur des sondes. Il est alors possible de reconstituer le signal émis à un instant donné en chaque point de l'espace via un algorithme de beam forming.

Les échantillons sont préparés par dilution d'une solution mère de sorte qu'ils aient des densités optiques ( $OD$ ) similaires. Rappelons la définition de la densité optique en spectrophotométrie : après passage par une cuve d'épaisseur  $x$ , l'intensité d'une radiation lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$  est réduite par un facteur  $e^{OD \cdot x}$  où l' $OD$  est une grandeur physique ne dépendant que du milieu et de la longueur d'onde. Ici, on fixe  $\lambda = 532nm$ . Nous mesurons les  $OD$  grâce à un spectrophotomètre. On utilise des  $OD$  de l'ordre de  $1cm^{-1}$ . De plus, étant donné la taille des capillaires et l'ordre de grandeur des  $OD$ , un développement limité se justifie et permet de considérer que l'énergie absorbée est proportionnelle à l' $OD$ .

Parmi les capillaires, nous en réservons un ou deux comme référence, que nous remplissons d'eau ou d'encre de réponse connue : les mesures effectuées sont en effet tellement dépendantes du placement des sondes (non reproductible) qu'il vaut mieux travailler en relatif entre les différents spots d'une même mesure. Toutefois, les sondes ultrasonores auront des gains différents selon la position du capillaire, à cause de leur résolution spatiale. Il peut donc être intéressant de faire une mesure avec la même encre dans tous les capillaires.

## 9.4 Mesures réalisées, particularités et résultats

### 9.4.1 Encres bleue et noire

Nous avons pris de l'encre de Chine Pelikan, que nous appelons "encre noire", ainsi que de l'encre bleue. L'encre noire a tendance à former des dépôts sur les parois des capillaires. Il faut donc rincer les capillaires toutes les quelques heures.

### 9.4.2 Nanobilles d'or avec et sans silice

Les nanobilles d'or ont été commandées auprès de NanoComposix [11]. Leurs caractéristiques sont :

- Boule d'or sans enrobage : diamètre  $30 \pm 3nm$
- Boule d'or avec enrobage de silice : diamètre de la bille d'or  $30 \pm 4nm$ , épaisseur de la couche de silice :  $20 \pm 10nm$

Lors de la dilution de la solution concentrée de nanobilles avec enrobage, nous avons constaté que cette solution semblait adhérer au paroi, ce qui pourrait avoir un effet perturbatif sur l'émission du signal. Toutefois, nous n'avons pas constaté d'effet parasite notable sur la solution diluée.

## Références

- [1] L. V. Wang and S. Hu, "Photoacoustic tomography : In vivo imaging from organelles to organs," *Science* 335, 1458-1462, 2012.
- [2] G. Baffou and H. Rigneault, "Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles," *Phys. Rev. B* 84, 035415, 2011.
- [3] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed. Lide, D.R., Ed. ; CRC Press : Boca Raton, FL, 2007.*
- [4] I. G. Calasso, W. Craig, and G. J. Diebold, "Photoacoustic point source," *Phys. Rev. Lett.* 86, 3550-3553, 2001.
- [5] A. Prost and E. Bossy, "From linear to non-linear photoacoustic generation by gold nanospheres." *Physical Review E* (submitted).
- [6] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*. New York : Wiley, 1971.
- [7] "Fused silica, sio2 glass properties." [accuratus.com/fused.html](http://accuratus.com/fused.html). Accessed : 2013-07-16.
- [8] Y.-S. Chen, W. Frey, S. Kim, P. Kruizinga, K. Homan, and S. Emelianov, "Silica-coated gold nanorods as photoacoustic signal nanoamplifiers," *Nano Lett.* 11, 348-54, 2011.
- [9] Y.-S. Chen, W. Frey, S. Kim, K. Homan, P. Kruizinga, K. Sokolov, and S. Emelianov, "Enhanced thermal stability of silica-coated gold nanorods for photoacoustic imaging and image-guided therapy," *S. Opt. Express*, 18(9), 8867-8877, 2010.
- [10] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*. New York : Dover Publications, 1965.
- [11] "Nanocomposix." [nanocomposix.com](http://nanocomposix.com). Accessed : 2013-08-12.